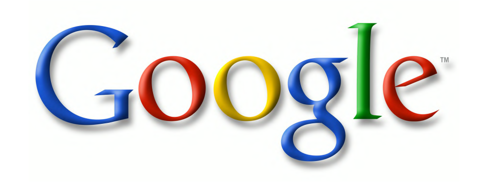
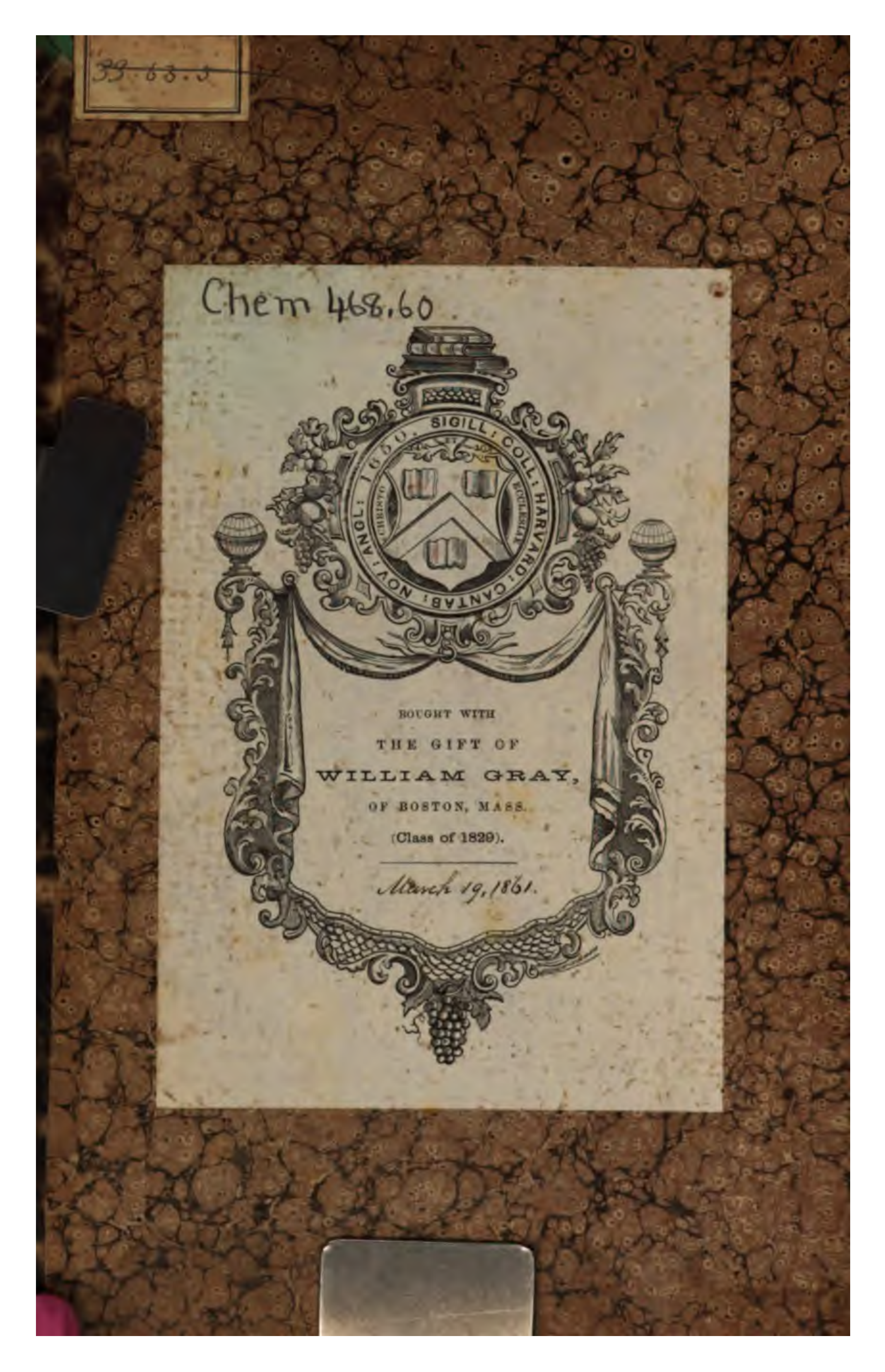

Google


33.63.3
Chem 468.60
SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE
BOUGHT WITH
THE GIFT OF
WILLIAM GRAY,
OF BOSTON, MASS.
(Class of 1829).
March 19, 1861.



CHIMIE ORGANIQUE

FONDÉE

SUR LA SYNTHÈSE.

CHIMIE ORGANIQUE

FONDÉE

SUR LA SYNTHÈSE.

Paris. — Imprimerie de Mallet-Bachelier, rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

CHIMIE ORGANIQUE

FONDÉE

SUR LA SYNTHÈSE,

PAR

MARCELLIN BERTHELOT,

PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE.

TOME SECOND.

PARIS,

MALLET-BACHELIER, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE,

QUAI DES AUGUSTINS, 55.

—

1860

TABLE DES DIVISIONS

DU TOME SECOND.

LIVRE III.

DES PRINCIPES SUCRÉS.

CHIMIE ORGANIQUE

FONDÉE

SUR LA SYNTHÈSE.

LIVRE III.

DES PRINCIPES SUCRÉS.

§ 1.

Aux débuts de la chimie organique, les recherches ont porté d'abord sur les substances constitutives des tissus organisés, telles que les huiles et les graisses, les sucres, l'amidon, le ligneux, la fibrine, l'albumine, etc.; et l'on s'est efforcé de ramener les transformations de ces composés aux mêmes lois qui présidaient à la chimie minérale. Mais on a rencontré aussitôt des obstacles presque insurmontables dans les propriétés des corps que l'on étudiait. Ce sont en général des matières fixes, difficiles à définir; toute action violente les détruit à l'instant et les métamorphose en des substances nouvelles, dont la relation vis-à-vis des corps générateurs est lointaine et presque indéterminée.

Aussi les premiers chimistes, reconnaissant bientôt leur impuissance, ont-ils renoncé à aborder à l'égard des substances organiques le problème synthétique, tel qu'il est envisagé et résolu à l'égard des composés minéraux. Bien plus, ils ont pendant longtemps négligé l'étude des principes fixes contenus dans les êtres organisés, pour s'attacher presque exclusivement à celle des corps fournis par leur destruction ménagée. Ces premiers produits de décomposition, plus simples que les

substances qui leur donnent naissance, finissent par être ramenés à un certain nombre d'êtres définis, tels que les acides organiques, les carbures d'hydrogène, les alcools et leurs dérivés, c'est-à-dire à des principes doués de quelque stabilité et généralement volatils ou cristallisés. Ils sont susceptibles d'éprouver dans une certaine mesure les effets de la chaleur et des réactifs minéraux sans être aussitôt détruits; enfin une action plus intense des mêmes agents peut les transformer graduellement dans une suite régulière de corps parfaitement définis et liés aux principes primitifs par une filiation simple et précise. C'est à l'aide de ces méthodes qu'ont été formées d'abord les substances plus spécialement envisagées dans les deux premiers Livres de cet ouvrage.

Au lieu de continuer à chercher ainsi leur origine dans les métamorphoses des principes fixes extraits des êtres vivants, comme on l'avait fait jusqu'à présent, on a tâché d'établir ici la chimie organique sur la même base que la chimie minérale et de montrer comment on peut aujourd'hui reconstituer la plupart des matières volatiles et définies à l'aide des seules forces chimiques et au moyen des corps élémentaires.

Le premier étage de l'édifice se trouve dès lors fondé sur la synthèse. Arrivée à ce terme, la science doit se proposer de faire un pas de plus et d'étendre, s'il est possible, ses progrès jusqu'à la reconstitution des principes immédiats fondamentaux des êtres organisés.

L'espérance de semblables formations est bien lointaine encore dans la plupart des cas; cependant la synthèse accomplie de toute une catégorie de ces principes immédiats au moyen des produits de leur décomposition, la synthèse des corps gras neutres, c'est-à-dire des huiles et des graisses qui se rencontrent dans les deux règnes vivants, est un premier gage des résultats futurs.

Si l'on envisage dans toute sa généralité l'entreprise dont il s'agit, on reconnaît qu'elle comprend deux problèmes distincts et subordonnés entre eux, à savoir :

La formation des principes quaternaires azotés, tels que l'albumine, la fibrine et les corps analogues;

Et la formation des principes ternaires exempts d'azote, tels que le ligneux, les sucres et les corps gras neutres.

Mais s'il est facile en cette matière de poser les problèmes, on doit reconnaître que leur solution est tout au plus ébauchée, surtout en ce qui touche les principes quaternaires analogues à l'albumine. Au point de vue synthétique, tout ce que l'on peut dire de ces derniers, sans sortir des limites d'une induction vraisemblable, c'est qu'ils semblent résulter, comme les amides, de l'union de l'ammoniaque avec certains composés ternaires oxygénés. On se trouve ainsi ramené à la formation des principes ternaires oxygénés.

Toute recherche méthodique relative à leur reproduction doit être nécessairement précédée par la connaissance précise des liens analytiques qui rattachent ces principes les uns aux autres et par l'étude complète des métamorphoses définies qui les rapprochent des carbures d'hydrogène et des alcools proprement dits.

§ 2.

C'est à peine si l'on commence à connaître depuis quelques années l'ensemble des relations générales qui existent entre les divers groupes de principes ternaires oxygénés, tels que les sucres, les corps gras neutres, etc. Après être demeurée pendant longtemps un simple assemblage de faits incohérents et particuliers, l'histoire des matières sucrées tend aujourd'hui à former un tout systématique. En effet, les études récemment exécutées sur les corps gras neutres et sur les corps sucrés établissent l'existence d'un nouveau groupe naturel comprenant ces divers principes et analogue à l'ensemble des substances qui dérivent des carbures d'hydrogène et des alcools proprement dits. Par leurs fonctions et par leurs réactions, les termes de ce groupe se rattachent à un petit nombre de relations fondamentales comparables à celles qui président à la chimie des anciens alcools, mais plus délicates, plus variées et souvent plus générales. C'est, pour ainsi dire, un nouvel étage qui s'ajoute à l'édifice.

A mesure qu'il s'élève, la synthèse y pénètre et s'efforce de lui donner ses assises définitives. Appuyée sur une connaissance approfondie des relations analytiques, elle a déjà reconstitué une classe entière de principes ternaires naturels, en les

formant par la combinaison des acides avec un principe sucré, la glycérine.

On peut même entrevoir la synthèse totale de quelques-unes des matières sucrées fondamentales. Du moins on est conduit à cette espérance par un grand nombre d'inductions analytiques tirées, les unes de la métamorphose régulière de la glycérine en propylène, c'est-à-dire en un carbure d'hydrogène que l'on sait former avec les éléments, les autres des relations qui existent entre les corps sucrés et les produits de leur fermentation, tels que l'alcool, les acides lactique, butyrique, acétique, etc. Et ces inductions trouvent un nouvel appui dans les liens réciproques, à la fois analytiques et synthétiques, en vertu desquels on peut, tantôt changer les sucres proprement dits en mannite et en glycérine, tantôt transformer la mannite et la glycérine en un sucre véritable.

Ces développements montrent toute l'importance des matières sucrées; le Livre III va être consacré à leur étude et à celle des corps gras neutres, qui en dépend d'une manière nécessaire.

§ 3.

On pourrait s'étonner au premier aspect de voir rapprocher ici les corps gras neutres et les matières sucrées, en considérant combien est grande la différence de leurs propriétés physiques; mais l'étonnement cesse si l'on remarque que ce rapprochement est fondé sur un lien de filiation, et non sur un lien d'analogie.

Les principes sucrés jouent le rôle d'alcools, et les corps gras neutres sont les éthers de l'un de ces principes, à savoir de la glycérine : la glycérine est le premier et le plus important des alcools triatomiques. On voit déjà comment l'histoire des matières sucrées se rattache aux théories générales développées à l'occasion des carbures d'hydrogène. Du reste, toute la théorie des alcools polyatomiques est née précisément de l'étude de la glycérine et des matières sucrées.

En effet, la découverte de cette fonction nouvelle une fois établie par les expériences relatives aux corps gras neutres et à la glycérine, les mêmes réactions spécifiques, les mêmes rai-

sons expérimentales ont conduit à attribuer aux diverses matières sucrées la fonction d'alcools polyatomiques : la mannite, la dulcite, la pinite, la quercite, l'érythrite, les diverses glucoses et les sucres proprement dits méritent ce nom au même titre que la glycérine.

Un certain nombre de caractères communs empruntés aux propriétés physiques, à la composition chimique et aux réactions essentielles conduisent à rapprocher sous divers points de vue tous ces principes et à les réunir dans un même groupe général.

Telles sont, pour commencer par les qualités les plus apparentes, leur neutralité, leur saveur sucrée, leur grande solubilité dans l'eau. Leur composition est analogue, car la proportion de carbone contenu dans l'équivalent de tous ces corps est un multiple de 6; et ils renferment environ moitié de leur poids d'oxygène et une proportion d'hydrogène, tantôt capable de former de l'eau avec l'oxygène, tantôt voisine de cette quantité. Enfin la chaleur, les alcalis et les agents oxydants les décomposent d'une manière semblable.

Toutes les matières sucrées forment avec les bases énergiques des combinaisons particulières, du même ordre que celles que les alcools proprement dits produisent avec la soude et avec la baryte. Bien plus, les sucres, la mannite, la dulcite et la glycérine possèdent également la propriété singulière de se décomposer spontanément sous l'influence des ferments azotés, en donnant naissance soit à l'alcool ordinaire, soit aux acides lactique, acétique, butyrique. On peut même, toujours par voie de fermentation, transformer plusieurs des matières sucrées les unes dans les autres.

A ces diverses propriétés communes, les matières sucrées joignent la plus essentielle au point de vue qui nous occupe, celle de s'unir aux acides en plusieurs proportions, et de donner ainsi naissance à des combinaisons neutres analogues aux corps gras. Les relations qui président à la formation de ces combinaisons sont précisément les mêmes que dans les composés glycériques; dans tous les cas, le composé neutre de l'ordre le plus élevé renferme également 1 équivalent d'acide pour chaque double équivalent de carbone contenu dans la matière sucrée.

Cette fonction nouvelle d'alcools polyatomiques remplie par les principes sucrés joue un rôle essentiel dans la synthèse : non-seulement elle préside à la reproduction artificielle des corps gras neutres, mais elle paraît conduire à la formation d'un grand nombre d'autres composés naturels.

§ 4.

En effet, dans l'étude des principes immédiats contenus dans les êtres vivants, on rencontre diverses substances caractérisées, comme les corps gras neutres, par leur aptitude à se scinder en composés plus simples. Ces derniers se produisent à la fois sous l'influence des ferments et sous l'influence des réactifs, tels que l'eau, les acides et les alcalis. Réunis, ils représentent la composition du corps primitif, accru d'ordinaire des éléments de l'eau. Telles sont la populine, principe contenu dans l'écorce du peuplier, et résoluble en glucose, saligénine et acide benzoïque ; l'amygdaline, substance contenue dans les amandes amères et résoluble en glucose, aldéhyde benzoïque et acide cyanhydrique ; telles sont encore une multitude de substances analogues. Le nombre et l'intérêt des principes immédiats compris dans cette catégorie s'accroît tous les jours, à mesure que l'étude des corps naturels devient plus approfondie. Leur importance est d'autant plus grande, qu'ils se prêtent plus aisément qu'aucun autre aux changements chimiques provoqués au sein des êtres organisés. Ils y sont particulièrement propres en raison de la variété de leurs transformations, et de la possibilité d'être changés en des composés doués de propriétés chimiques, physiques et physiologiques toutes nouvelles, et cela par une simple fixation des éléments de l'eau et par des dédoublements opérés à la température ordinaire, sous l'influence des ferments, sans l'intervention d'agents chimiques puissants et destructeurs.

C'est vers la reproduction de ces composés que les efforts de la chimie organique doivent maintenant être dirigés. La synthèse des corps gras neutres a jeté sur la constitution des principes analogues un jour définitif. A la vérité nous sommes encore arrêtés par la mobilité de plusieurs de ces derniers, et surtout par l'ignorance où nous nous trouvons sur la nature précise de

TABLE DES DIVISIONS

DU TOME SECOND.

ferment l'hydrogène et l'oxygène dans les proportions convenables pour former de l'eau.

Ils se combinent, comme les premiers, avec les acides puissants et forment, même avec les acides les plus faibles, des composés analogues aux corps gras neutres. Seulement ces composés sont plus difficiles à obtenir avec les corps sucrés de la seconde catégorie qu'avec ceux de la première, parce que la destruction facile des sucres proprement dits interdit de les chauffer avec les acides à une température supérieure à 120 ou même à 100 degrés.

Il est bon de remarquer que la plupart des différences qui existent entre les deux groupes de principes sucrés portent sur la stabilité relative plutôt que sur le caractère absolu des réactions les plus essentielles, car ces dernières sont en réalité les mêmes dans la mannite, dans la glycérine et dans les sucres proprement dits.

On pourrait étendre les rapprochements précédents jusqu'aux substances neutres dont la composition ne diffère de celle des sucres proprement dits que par les éléments de l'eau, tels que le ligneux, l'amidon, les gommes, la dextrine, etc. Ces substances sont liées étroitement avec les sucres en raison de leur composition; elles peuvent d'ailleurs les former en s'hydratant sous diverses influences. Enfin plusieurs d'entre elles entrent en combinaison avec les bases et avec les acides, à la manière des sucres véritables. Toutefois elles ne sont pas encore suffisamment connues pour concourir avec certitude à une classification régulière fondée sur leur fonction chimique. On se borne à signaler ici leurs analogies avec les matières sucrées, sans appuyer davantage sur leur étude.

§ 6.

D'après ce qui vient d'être dit, ce Livre embrasse les objets suivants :

Chapitre I. — Glycérine; synthèse des corps gras neutres.

Chapitre II. — Mannite; principes sucrés analogues et leurs dérivés.

Chapitre III. — Sucres proprement dits et leurs dérivés.

On donnera sur ces diverses substances des développements spéciaux, et souvent même monographiques : ces détails ont été jugés nécessaires, tantôt au point de vue synthétique, tantôt parce qu'il s'agit de composés nouveaux et d'idées générales qui n'ont encore été exposées nulle part avec un développement correspondant à leur importance.

CHAPITRE PREMIER.

GLYCÉRINE. — SYNTHÈSE DES CORPS GRAS NEUTRES.

SECTION PREMIÈRE.

GÉNÉRALITÉS.

§ 1.

Les graisses des animaux, les huiles fixes des végétaux sont formées par le mélange d'un certain nombre de principes neutres et définis, parmi lesquels la stéarine, la margarine et l'oléine occupent le premier rang. Associés en proportions variables, ces principes constituent, d'une part, l'huile d'olive, l'huile de palme, l'huile d'amandes douces, etc.; de l'autre, ils forment la graisse d'homme, le suif de bœuf et de mouton, l'axonge, la graisse d'oie, etc.; enfin la plupart des huiles et des graisses. Mêlés avec certains composés odorants de nature analogue, tels que la butyrine et la valérine, ils forment la partie grasse du lait, c'est-à-dire le beurre, et diverses huiles de poisson.

Tous ces principes définis jouissent d'une propriété commune et caractéristique : sous des influences très-diverses, ils se résolvent en deux composés distincts, un acide gras, d'une part, la glycérine, de l'autre. A chaque principe neutre correspond un acide gras particulier. Certains de ces acides gras constituent la bougie. Unis aux alcalis, ils forment les savons.

§ 2.

Ces résultats essentiels ont été établis par les analyses de M. Chevreul. Jusque-là on n'avait eu que des idées vagues et

souvent inexactes sur la constitution des corps gras naturels. C'est ainsi que la glycérine, découverte en 1779 par Scheele (1), fut regardée d'abord comme une matière gommeuse particulière à certaines huiles et pour ainsi dire accidentelle :

« La portion grossière du parenchyme qui a été entraînée » avec les premières portions d'huile exprimée, se sépare et » se précipite la première, ensuite la fécule verte et colorée, » puis la fécule amilacée; enfin le mucilage gommeux se dé- » pose le dernier, et souvent même il en reste une portion en » véritable dissolution ou combinaison avec le suc huileux : » c'est cette portion qui forme ce que Scheele a nommé le » principe doux des huiles... C'est elle qui donne à l'huile, » quand on la brûle, les flocons épais qui la troublent et qui » diminuent plus ou moins sa combustibilité (2). »

La nature et le rôle des acides gras n'étaient pas moins méconnus. A la vérité, Berthollet avait attribué la formation des savons à l'affinité de l'huile pour l'alcali; il avait regardé « les » savons comme des composés dans lesquels des bases salifia- » bles étaient neutralisées par des matières grasses dont l'ac- » tion était analogue à celle des acides (3). » Mais Fourcroy, à la suite de ses recherches sur le gras de cadavre (4), substitua à ces idées rationnelles une théorie nouvelle. Il attribue la formation des savons et des emplâtres à l'oxydation de l'huile sous l'influence de l'air et des alcalis ou des oxydes métalliques. Les beurres végétaux, les cires, la matière concrète du gras de cadavre, celle que produit le savon décomposé par un

(1) Dans la préparation de l'emplâtre simple (savon à base d'oxyde de plomb). SCHEELE, *Sammtliche Werke*, t. II, p. 355; 1793. Il a constaté la formation de la glycérine avec les huiles d'olive, d'amande, de lin, de navette, ainsi qu'avec le beurre et l'axonge.

(2) *Voir* FOURCROY, *Système des Connaissances chimiques*, t. VII, p. 142, 303, 329, 334; an IX.

(3) *Voir* CHEVREUL, *Annales de Chimie*, t. LXXXVIII, p. 226; 1813. Rappelons pour mémoire l'opinion des chimistes qui ont précédé l'école pneumatique. Ces chimistes étudiaient les matières organiques par distillation et croyaient à la preexistence des produits ainsi obtenus. Ils appliquaient ce principe à l'acide obtenu par la distillation des graisses, acide formé en réalité par un mélange d'acides gras proprement dits et d'acides pyrogénés.

(4) *Annales de Chimie*, t. III, p. 129; 1789; t. V, p. 154; 1790; t. VIII, p. 17, 23, 31, 67; 1791.

acide, le blanc de baleine, la cholestérine, sont confondus par lui sous le nom générique d'adipocire et regardés comme des espèces « d'oxydes d'huiles fixes; » ils doivent leur naissance à une fixation d'oxygène sur ces huiles.

En 1815, au moment même des découvertes de M. Chevreul, Braconnot rejette les idées de Fourcroy (1); mais il ignore le rôle de la glycérine et se borne à dire vaguement : « Lorsqu'on » fait agir un acide ou un alcali sur le suif, les trois principes » qui le constituent, savoir l'hydrogène, l'oxygène et le car- » bone, qui étaient dans un état d'équilibre, se séparent et se » combinent dans un autre ordre pour donner naissance à de » l'adipocire et à une huile très-fusible soluble dans l'alcool.»

Des notions plus précises sur la constitution des graisses, sur la nature et le rôle respectif de la glycérine et des acides gras, sont dues à M. Chevreul. Dans ses *Recherches sur les corps gras d'origine animale*, il a montré que toute une classe de ces corps est susceptible de se réduire par l'action des alcalis en deux parties distinctes, avec fixation d'eau : *un corps gras acide*, d'une part, lequel demeure uni à l'alcali (savon), la glycérine de l'autre. Il a établi la relation précise qui existe entre les acides gras, souvent multiples, produits par la saponification, et les principes immédiats neutres et définis dont le mélange en proportions indéfinies forme les corps gras neutres.

Enfin, d'après le même savant, l'ensemble des résultats analytiques relatifs aux principes immédiats eux-mêmes peut être représenté par deux hypothèses distinctes : ou bien la stéarine, l'oléine, la butyrine, etc., « sont formées d'oxygène, de car- » bone et d'hydrogène dans des proportions telles, qu'une » portion de leurs éléments représente un acide gras fixe ou » volatil, tandis que l'autre portion, plus de l'eau, représente » la glycérine; » ou bien la stéarine, l'oléine, etc., « sont » des espèces de sels formés d'un acide gras anhydre, fixé ou » volatil, et de glycérine anhydre, » constitution analogue à celle des éthers.

(1) *Annales de Chimie*, t. XCIII, p. 271; 1815.

§ 3.

Entre ces deux hypothèses longtemps controversées, la synthèse a maintenant décidé, et elle a établi la constitution véritable des corps gras naturels. La glycérine et les acides gras y préexistent, au moins virtuellement; ce ne sont point les produits d'une destruction radicale. Car il suffit de combiner la glycérine avec les divers acides gras pour former artificiellement la stéarine, la margarine, l'oléine, la butyrine, en un mot les principes immédiats de presque tous les corps gras naturels. Ces principes ainsi obtenus purs pour la première fois, puis mélangés ensemble dans les proportions convenables, reproduisent les graisses des animaux et les huiles fixes des végétaux. En définitive, la synthèse remonte par là jusqu'au point de départ de l'analyse.

Les méthodes qui conduisent à combiner la glycérine avec les acides gras proprement dits, s'appliquent également à la combinaison du même principe avec les autres acides, soit organiques, soit minéraux. D'où résultent une multitude de composés, analogues aux corps gras naturels, formés suivant les mêmes lois et dont l'existence est un nouveau contrôle de l'exactitude des relations qui président à la reconstitution des premières substances.

Ces faits constituent le plus vaste ensemble de résultats synthétiques qui ait encore été réalisé, car il embrasse l'une des trois grandes catégories des principes immédiats constitutifs des êtres vivants (1).

C'est en même temps le modèle le plus général et le plus complet des combinaisons qui dérivent d'un alcool polyatomique. Aussi la glycérine peut-elle être envisagée comme le type de ces derniers, au même titre que l'alcool ordinaire est le type des alcools monoatomiques.

En raison de ces diverses circonstances, on croit nécessaire de présenter dans tout son développement l'étude de la glycérine et de ses dérivés. C'est le sujet du présent chapitre (2).

---

(1) Principes azotés, principes sucrés et analogues, principes gras.

(2) Les matériaux de ce chapitre sont puisés presque entièrement dans les Mémoires suivants :

BERTHELOT, Mémoire sur les combinaisons de la glycérine avec les acides et sur

Cette fonction nouvelle d'alcools polyatomiques remplie par les principes sucrés joue un rôle essentiel dans la synthèse : non-seulement elle préside à la reproduction artificielle des corps gras neutres, mais elle paraît conduire à la formation d'un grand nombre d'autres composés naturels.

§ 4.

En effet, dans l'étude des principes immédiats contenus dans les êtres vivants, on rencontre diverses substances caractérisées, comme les corps gras neutres, par leur aptitude à se scinder en composés plus simples. Ces derniers se produisent à la fois sous l'influence des ferments et sous l'influence des réactifs, tels que l'eau, les acides et les alcalis. Réunis, ils représentent la composition du corps primitif, accru d'ordinaire des éléments de l'eau. Telles sont la populine, principe contenu dans l'écorce du peuplier, et résoluble en glucose, saligénine et acide benzoïque; l'amygdaline, substance contenue dans les amandes amères et résoluble en glucose, aldéhyde benzoïque et acide cyanhydrique; telles sont encore une multitude de substances analogues. Le nombre et l'intérêt des principes immédiats compris dans cette catégorie s'accroît tous les jours, à mesure que l'étude des corps naturels devient plus approfondie. Leur importance est d'autant plus grande, qu'ils se prêtent plus aisément qu'aucun autre aux changements chimiques provoqués au sein des êtres organisés. Ils y sont particulièrement propres en raison de la variété de leurs transformations, et de la possibilité d'être changés en des composés doués de propriétés chimiques, physiques et physiologiques toutes nouvelles, et cela par une simple fixation des éléments de l'eau et par des dédoublements opérés à la température ordinaire, sous l'influence des ferments, sans l'intervention d'agents chimiques puissants et destructeurs.

C'est vers la reproduction de ces composés que les efforts de la chimie organique doivent maintenant être dirigés. La synthèse des corps gras neutres a jeté sur la constitution des principes analogues un jour définitif. A la vérité nous sommes encore arrêtés par la mobilité de plusieurs de ces derniers, et surtout par l'ignorance où nous nous trouvons sur la nature précise de

SECTION VI. — Combinaisons de la glycérine avec les hydracides.

SECTION VII. — Combinaisons formées entre la glycérine et plusieurs acides simultanément.

SECTION VIII. — Dérivés divers de la glycérine obtenus par l'action des alcools, de l'ammoniaque, des agents oxydants, des agents réducteurs, etc.

SECTION II.

GLYCÉRINE : $C^6H^8O^6$.

---

§ 1.

1. La glycérine s'obtient en décomposant les corps gras neutres en présence de l'eau. Voici quelques détails sur sa préparation et sur sa purification.

Au point de vue des matières premières, les huiles fixes végétales doivent être préférées, parce qu'elles fournissent la glycérine la plus pure, pourvu cependant qu'elles ne renferment aucun corps gras neutre qui corresponde à un acide volatil. Quant au mode de décomposition, le seul qui donne de la glycérine parfaitement blanche, consiste à employer la vapeur d'eau surchauffée pour opérer le dédoublement de l'huile mise en œuvre. On réalise l'expérience, soit dans un vase scellé à la lampe, soit, et plus aisément, dans un appareil distillatoire. La réaction étant accomplie, on concentre avec précaution les liquides aqueux qui en résultent, jusqu'à ce qu'ils aient acquis la consistance d'un sirop.

On peut également se procurer la glycérine dans un état de pureté convenable, en saponifiant en présence de l'eau l'huile d'olive par l'oxyde de plomb finement pulvérisé; on opère à la chaleur du bain-marie. Quand la saponification est terminée, c'est-à-dire au bout de plusieurs jours, on reprend par l'eau, on précipite par l'hydrogène sulfuré l'oxyde de plomb dissous, et on obtient la glycérine à l'aide d'une dernière évaporation.

Au lieu de préparer soi-même la glycérine, il est souvent plus commode de purifier celle qui se trouve dans le commerce. Cette glycérine est en général fort impure; d'ordinaire elle a été obtenue en saponifiant des graisses animales par la chaux, et elle est souillée par de petites quantités de matières azotées, d'acides gras volatils et de substances grasses non saponifiées. Pour purifier cette glycérine brute, on la délaye dans deux fois son volume d'eau, et on la mélange avec le quart de son poids de litharge réduite en poudre fine. On fait digérer le tout au bain-marie pendant plusieurs jours, avec la précaution d'agiter continuellement. Dans le cours de cette opération la saponification des matières grasses se complète, les acides gras fixes et volatils forment des sels basiques insolubles, et les substances azotées elles-mêmes s'unissent en grande partie avec l'oxyde de plomb. Pour vérifier si l'action a été portée assez loin, on filtre une portion du liquide, on la traite par l'hydrogène sulfuré, et on la porte à l'ébullition. Dans cet état elle ne doit céder à l'éther aucune substance facilement redissoluble dans ce menstrue. Si ce point est atteint, la purification est suffisante; on filtre toute la masse, on la sursature d'hydrogène sulfuré pour précipiter l'oxyde de plomb dissous, on refiltre le liquide, enfin on l'évapore à feu nu jusqu'à ce qu'un thermomètre, qu'on y maintient plongé, marque 150 ou 160 degrés. A ce moment, l'opération est terminée; on enferme aussitôt la glycérine, encore chaude, dans un flacon bien bouché. Quoique colorée, cette glycérine est suffisamment pure et déshydratée; elle peut être employée dans presque toutes les expériences.

Si l'on voulait purifier plus complétement encore de petites quantités de glycérine, on pourrait, après lui avoir fait subir le traitement précédent, terminer en la distillant dans le vide.

§ 2.

La glycérine est une matière neutre, liquide, très-sirupeuse, incristallisable. Sa densité est égale à 1,28. Son goût est sucré. Elle est inodore à froid, douée d'une odeur propre à chaud. Elle se mêle en toutes proportions avec l'eau et avec l'alcool absolu; l'éther anhydre en dissout des traces; mais si l'on agite l'éther

avec la glycérine mélangée de plusieurs fois son poids d'eau, la glycérine est retenue par l'eau et ne passe point dans l'éther en proportion sensible. La glycérine est à peu près insoluble dans les huiles essentielles et dans les huiles grasses. Elle dissout un grand nombre de sels solubles dans l'eau ou dans l'alcool (1). Elle est déliquescente.

Refroidie à —40 degrés, la glycérine devient presque solide et semblable à une gomme. Chauffée jusque vers 275 ou 280 degrés, elle distille en majeure partie sans altération, si elle est parfaitement pure. Cependant cette distillation n'est jamais complète. Pendant sa durée, une partie de la glycérine perd les éléments de l'eau et forme des composés moins volatils. Aussi vers la fin de l'opération, la température s'élève et on voit apparaître des vapeurs d'acroléine et des gaz combustibles; en même temps la matière restée dans la cornue éprouve une décomposition profonde. Cependant on peut distiller complétement la glycérine en opérant dans le vide. Dès la température de 100 degrés et surtout de 120 degrés, la glycérine émet des vapeurs en proportion sensible.

§ 3.

Les réactions les plus remarquables de la glycérine sont celles qu'elle éprouve sous l'influence des acides, des bases, des agents oxydants, de l'iodure de phosphore, enfin des ferments.

1. *Acides*. — On doit distinguer l'action des hydracides, celle des oxacides monobasiques et celle des oxacides polybasiques.

1°. Les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sont absorbés en abondance par la glycérine avec dégagement de chaleur. Sous l'influence du temps, à la température ordinaire, ou bien à 100 degrés, on obtient des combinaisons neutres, les chlorhydrines, les bromhydrines, l'iodhydrine. Ces mêmes combinaisons se préparent plus facilement encore à l'aide des hydracides naissants, tels qu'ils résultent de l'action

---

(1) Voir Cap et Garot, *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. XXVI, p. 85; 1854.

des chlorures et des bromures de phosphore sur la glycérine.

Si l'on opère à une température plus élevée, par exemple à 200 degrés, la glycérine maintenue en contact avec l'acide chlorhydrique fumant se transforme en partie en composés analogues aux précédents, et en partie en une matière brune et insoluble, de nature humoïde, semblable à celles qui prennent naissance à 100 degrés dans la réaction du même acide sur les sucres proprement dits.

2°. Les acides monobasiques, tels que les acides acétique, butyrique, benzoïque, stéarique, etc., chauffés à 200 degrés avec la glycérine pendant quelques heures, s'y combinent et produisent des corps gras neutres, acétines, butyrines, stéarines, etc. Ces composés s'obtiennent déjà à 100 degrés, et même à la température ordinaire, mais en quantité moindre et sous l'influence d'un temps beaucoup plus long. La nitrine se produit à froid avec facilité sous l'influence de l'acide nitrique fumant.

3°. Les oxacides polybasiques, tels que les acides sulfurique, phosphorique, tartrique, s'unissent avec la glycérine, soit à 100 degrés, soit à froid, en général avec le concours du temps, et forment des acides glycérisulfurique, glycériphosphorique, glycéritartrique, etc.

Si l'on porte la température un peu au-dessus de 100 degrés, en opérant avec l'acide sulfurique, et dans des tubes scellés, la glycérine se détruit, sans dégagement sensible d'acide sulfureux, et se change en une matière humoïde semblable à celle que les sucres produisent à froid sous l'influence du même acide.

Distillée avec du bisulfate de potasse ou avec de l'acide phosphorique anhydre, la glycérine perd les éléments de l'eau et fournit une grande quantité d'acroléine, $C^6H^4O^2$.

Enfin l'acide oxalique se comporte très-différemment des autres acides bibasiques; chauffé avec la glycérine, au lieu de s'y combiner, il se dédouble lui-même en acide formique et acide carbonique (1).

2. *Bases.* — La glycérine se combine avec les bases et dissout en proportion notable l'oxyde de plomb, la chaux, la ba-

(1) Voir t. I, p. 9.

ryte, la strontiane, etc. Le sodium s'y dissout également avec dégagement de gaz, en formant un composé analogue à l'alcoolate de soude. L'acétate de plomb ammoniacal ne précipite pas la glycérine.

3. *Agents oxydants, etc.* — L'acide nitrique ordinaire attaque la glycérine à la température de l'ébullition; il peut fournir, suivant les conditions, de l'acide glycérique, $C^6H^6O^8$ (1), ou de l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$.

L'hydrate de potasse, chauffé avec la glycérine au-dessus de 200 degrés, l'oxyde avec dégagement d'hydrogène et production de formiate et d'acétate (2) :

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} + 2KO = \underset{\text{Acétate.}}{C^4H^3KO^4} + \underset{\text{Formiate.}}{C^2HKO^4} + H^4.$$

Si, au lieu de recourir aux agents d'oxydation puissants de l'ordre des substances précédentes, on emploie l'oxyde de quivre, dissous dans la potasse à la faveur de l'acide tartrique, c'est-à-dire un agent d'oxydation modéré qui est souvent usité pour distinguer les sucres les uns des autres, on reconnaît que ce réactif n'est réduit par la glycérine que d'une manière nulle ou douteuse.

Le chlore et le brome, dont l'action a été peu étudiée, fournissent des dérivés par substitution.

4. *Iodures de phosphore.* — L'action des iodures de phosphore sur la glycérine est très-digne d'intérêt. En effet, ces agents ne produisent pas une iodhydrine, et n'agissent pas à la manière des bromures et des chlorures du même métalloïde; mais ils donnent naissance à l'éther allyliodhydrique, C^6H^5I, et à une petite quantité de propylène. L'expérience conduit à représenter la production du premier éther au moyen du protoiodure par la formule suivante :

$$2\underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} + PI^2 = \left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Éther allyliodhydrique.}}{C^6H^5I} + I + 4HO \\ + \underset{\text{Acide phosphoglycérique.}}{(PO^3 + C^6H^8O^6 - HO)}. \end{array}\right.$$

(1) DEBUS, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 365; 1859.

(2) DUMAS et STAS, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 148; 1840.

Cette formation de l'éther allyliodhydrique devient la source de rapprochements très-importants entre la glycérine, les essences sulfurées naturelles et les alcools proprement dits.

En effet, avec cet éther on peut préparer l'alcool allylique, $C^6H^6O^2$, son éther sulfhydrique, C^6H^5S, et son éther sulfocyanique, $C^8H^5AzS^2$, c'est-à-dire les essences d'ail et de moutarde. Il en résulte qu'elles peuvent être formées au moyen des substances grasses neutres, si abondantes dans les végétaux et notamment dans les Crucifères. Une telle métamorphose permettra peut-être de jeter quelque jour sur l'origine de ces essences.

Mais on doit attacher encore plus d'importance à la réaction en vertu de laquelle on prépare le propylène avec l'éther allyliodhydrique (t. I, p. 113). Ce même propylène s'obtient aussi, et d'une manière plus directe, avec la trichlorhydrine, $C^6H^5Cl^3$, l'un des éthers proprement dits de la glycérine. Il suffit de remplacer le chlore de ce composé par une proportion convenable d'hydrogène.

Le propylène sert à former l'alcool propylique. Sa production établit donc un lien de métamorphose entre la glycérine, $C^6H^8O^6$, alcool triatomique, et l'alcool propylique, $C^6H^8O^2$, monoatomique, qui n'en diffère que par 4 équivalents d'oxygène. On a déjà insisté sur cette relation et sur les espérances qu'elle permet de concevoir relativement à la synthèse totale de la glycérine.

5. *Ferments.* — La glycérine, abandonnée avec du carbonate de chaux et une matière azotée d'origine animale, à la température de 40 degrés, pendant quelques semaines, se décompose en partie avec développement d'alcool ordinaire, d'acide butyrique et probablement d'acide lactique. Cette formation de l'alcool aux dépens de la glycérine peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$C^6H^8O^6 = C^4H^6O^2 + C^2O^4 + H^2.$$

Dans d'autres conditions, la glycérine fournit de l'acide propionique, $C^6H^6O^4$, lequel en diffère seulement par les éléments de l'eau (1). Il est vraisemblable que cette dernière

(1) Redtenbacher, dans le Rapport annuel présenté en 1846 par Berzelius, p. 365, traduction française.

fermentation se rattache à la production de l'acide butyrique signalée ci-dessus.

Par cette aptitude à fermenter et à donner naissance à l'alcool et à l'acide butyrique, la glycérine se rapproche tout à fait des sucres proprement dits. Seulement les propriétés fermentescibles de la glycérine sont plus difficiles à mettre en jeu que celles des sucres, ce qui est conforme avec la résistance plus grande que la glycérine manifeste en général vis-à-vis de la chaleur et des réactifs.

Ces relations tirées de l'action des ferments vont plus loin encore. Car non-seulement on a pu changer par cette voie la glycérine en alcool et en acide butyrique, composés plus stables qu'elle, mais on a été conduit à transformer cette même glycérine, corps assez difficile à décomposer, privé du pouvoir rotatoire et qui touche à ceux que l'on sait produire de toutes pièces, en une substance douée d'une stabilité moindre et d'un ordre de complication plus élevé, on veut dire en un sucre véritable, analogue aux sucres qui se forment sous l'influence de la vie, au sein des tissus des végétaux et des animaux.

Une telle formation de sucre aux dépens de la glycérine mérite une attention toute spéciale par les liens qu'elle établit entre ce sucre et les substances qui peuvent servir à préparer la glycérine. On peut remarquer d'abord que la glycérine unie aux acides gras constitue les corps gras neutres, c'est-à-dire les principes immédiats des graisses des animaux; changer la glycérine en sucre, c'est donc produire cette dernière substance au moyen de la graisse elle-même.

Mais les rapprochements suivants sont encore plus intéressants. La glycérine présente, comme on l'a vu, les liens les plus étroits avec le propylène, et on peut espérer la former à l'aide de ce carbure d'hydrogène, c'est-à-dire avec un corps dont on a réalisé la synthèse en unissant les corps simples qui le constituent. Cette induction venant se joindre à la métamorphose de la glycérine en un sucre proprement dit, on entrevoit le moment où, par une suite de transformations définies dont l'une repose sur un mécanisme emprunté à la vie, on pourra préparer un sucre de toutes pièces, au moyen des corps simples que l'analyse y met en évidence, c'est-à-dire au moyen du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène : c'est le degré le plus élevé auquel puisse encore aspirer la synthèse chimique.

SECTION III.

DÉRIVÉS DE LA GLYCÉRINE EN GÉNÉRAL.

---

§ 1.

La glycérine joue le rôle d'un alcool; par conséquent elle doit fournir les catégories de dérivés qui suivent :

1°. Des combinaisons avec les acides, analogues aux éthers composés;

2°. Des combinaisons avec les alcools, analogues aux éthers mixtes;

3°. Des composés formés par déshydratation, analogues aux éthers simples et aux carbures d'hydrogène;

4°. Des combinaisons avec l'ammoniaque, analogues aux alcalis éthyliques;

5°. Des combinaisons avec les hydrures métalliques et des composés analogues aux radicaux métalliques composés;

6°. Des composés formés par réduction, analogues aux carbures d'hydrogène;

7°. Des composés formés par oxydation, analogues aux aldéhydes;

8°. Des composés formés par une oxydation plus profonde, analogues aux acides.

Dans tous les cas, il suffit d'appliquer à la glycérine les diverses réactions que l'alcool ordinaire peut éprouver, soit de la part des acides, soit de la part des agents d'oxydation, de chloruration, de réduction, etc., pour en déduire, par une généralisation probable et régulière, la formation d'une multitude immense de composés, les uns artificiels, les autres identiques avec certains principes naturels. Toutes les catégories de dérivés énumérés dans le Livre II se retrouvent ici, mais avec le développement qui répond au caractère triatomique de la glycérine.

En effet, on a vu (1) qu'un seul équivalent d'alcool triatomique

---

(1) T. I, p. 440

représente 3 équivalents d'alcools monoatomiques intimement unis : par conséquent il doit fournir les mêmes dérivés que ces 3 équivalents modifiés à la fois ou individuellement.

Soient

$$d = a + x - y,$$
$$d' = a + x' - y',$$
$$d'' = a + x'' - y'',$$

les dérivés d'un alcool monoatomique, a; ceux d'un alcool triatomique T, seront exprimés par les formules suivantes :

$$T + x - y,$$
$$T + x - y + x' - y',$$
$$T + x - y + x' - y' + x'' - y''.$$

Cet algorithme embrasse tous les cas fondamentaux.

Voici quelques résultats propres à donner une idée de la multitude des composés qu'il exprime.

Soit N le nombre des dérivés d'un alcool monoatomique, lesquels se comptent par milliers; le nombre des dérivés d'un alcool triatomique sera supérieur au cube du nombre N divisé par 6, car il est exprimé par la formule

$$\frac{N}{1} + \frac{N(N+1)}{1.2} + \frac{N(N+1)(N+2)}{1.2.3} = \frac{(N+1)(N+2)(N+3)}{1.2.3} - 1.$$

Encore omet-on dans ce calcul les composés analogues aux sels basiques et à la formation desquels concourent plusieurs équivalents de glycérine.

Parmi ces dérivés, les combinaisons que la glycérine forme avec les acides sont les mieux étudiées. C'est même la seule catégorie pour laquelle l'expérience ait encore vérifié dans toute leur étendue les prévisions générales qui viennent d'être énoncées. On désigne ces corps sous le nom de *glycérides*. Leur existence est particulièrement propre à caractériser un alcool polyatomique. On va exposer successivement leurs caractères essentiels, leurs formules générales, les conditions de leur formation et de leur décomposition, enfin les relations

qui existent entre leur composition chimique et leurs propriétés physiques.

§ 2.

Indiquons d'abord les caractères les plus saillants de leur fonction chimique.

Formées par l'union directe de leurs composants, les combinaisons de la glycérine avec les acides ont la propriété de pouvoir reproduire la glycérine et l'acide générateur. Quand la glycérine s'unit à un acide, de l'eau s'élimine et les propriétés de l'acide et de la glycérine deviennent latentes, c'est-à-dire que le composé formé ne se prête, ni au déplacement direct et immédiat de l'acide par un autre acide, ni au déplacement direct et immédiat de la glycérine par une base minérale ou par un autre alcool, ni enfin à ces doubles décompositions instantanées qui caractérisent les sels. Les chlorhydrines, pour citer un exemple frappant, ne précipitent pas le nitrate d'argent, bien qu'elles soient formées par l'union de l'acide chlorhydrique et de la glycérine. Une différence non moins tranchée s'observe entre les qualités physiques des sels et celles des composés glycériques, comme il est facile de s'en assurer en comparant un sel proprement dit avec une graisse ou une huile naturelle.

Les combinaisons glycériques possèdent cependant, comme les sels, la faculté de reproduire leurs générateurs; mais cette reproduction s'effectue seulement sous l'influence du temps et de la chaleur; elle est accompagnée par la fixation des éléments de l'eau. La lenteur avec laquelle elle s'accomplit n'accuse point l'existence d'affinités plus puissantes entre les composants des corps gras neutres que celles qui tiennent unis les composants des sels; car, d'une part, la combinaison entre la glycérine et les acides n'est jamais complète, quel que soit l'excès relatif des deux corps antagonistes et, d'un autre côté, l'action de l'eau sur les corps gras neutres, mise en œuvre dans des conditions convenables, suffit pour opérer leur dédoublement.

Ces propriétés, ces phénomènes, ces produits accompagnent également la décomposition des corps gras naturels et celle des

corps gras artificiels, et concourent à identifier ces deux groupes de composés.

Ils établissent, comme M. Chevreul l'a remarqué il y a quarante ans, un rapprochement entre les corps gras neutres et les éthers. Les derniers, en effet, jouissent précisément des mêmes propriétés : formés, d'une part, par l'union directe de l'alcool avec un acide avec séparation des éléments de l'eau, ces corps sont neutres et les propriétés de l'acide qu'ils renferment sont masquées; d'autre part, ils sont aptes à reproduire l'acide et l'alcool en fixant les éléments de l'eau.

L'action de l'ammoniaque change de même en amides ces deux classes de corps.

Bien plus : des réactions directes et réciproques établissent l'équivalence de la glycérine et de l'alcool vis-à-vis des acides; on peut à volonté, soit décomposer certains éthers par la glycérine et produire un glycéride, soit décomposer un corps gras neutre par l'alcool et former un éther.

Ces faits concourent à montrer, indépendamment de toute hypothèse, l'analogie de constitution qui règne entre les éthers et les corps gras neutres, tant naturels qu'artificiels.

Toutefois, si la glycérine se rapproche de l'alcool ordinaire par la nature des combinaisons auxquelles les acides donnent naissance, la formule de ces mêmes composés, l'existence de plusieurs combinaisons neutres entre la glycérine et un même acide établissent entre la glycérine et l'alcool une différence profonde.

En effet, la glycérine présente vis-à-vis de l'alcool précisément la même relation que l'acide phosphorique vis-à-vis de l'acide nitrique. Tandis que l'acide nitrique ne produit qu'une seule série de sels neutres, l'acide phosphorique donne naissance à trois séries distinctes de sels neutres, les phosphates ordinaires, les pyrophosphates et les métaphosphates. Ces trois séries de sels, décomposés par les acides énergiques en présence de l'eau, reproduisent un seul et même acide phosphorique.

De même, tandis que l'alcool ne produit qu'une seule série d'éthers neutres avec chaque acide, la glycérine donne naissance à trois séries principales de combinaisons neutres. Ces trois séries, par leur décomposition totale en présence de l'eau, reproduisent un seul et même corps, la glycérine.

On va énumérer successivement les formules typiques de ces divers composés, en commençant par les trois séries fondamentales.

§ 3.

I. *Acides monobasiques.*

1. *Première série.* — La première série des combinaisons formées entre la glycérine et les acides monobasiques est analogue aux éthers, même par ses formules. Les corps de cette série sont neutres et résultent de l'union de 1 équivalent d'acide et de 1 équivalent de glycérine, avec perte de 2 équivalents d'eau :

$C^6H^7ClO^4$	$= C^6H^8O^6 +$	HCl	$- H^2O^2.$	
Monochlorhydrine.	Glycérine.	Acide chlorhydrique.		
$C^{14}H^{14}O^8$	$= C^6H^8O^6 +$	$C^8H^8O^4$	$- H^2O^2.$	
Monobutyrine.	Glycérine.	Acide butyrique.		
$C^{20}H^{12}O^8$	$= C^6H^8O^6 +$	$C^{14}H^6O^4$	$- H^2O^2.$	
Monobenzoïcine.	Glycérine.	Acide benzoïque.		

Ces corps sont des glycérides primaires du premier ordre :

$$G + a - H \text{ (1)}.$$

2. *Deuxième série.* — La deuxième série des composés glycériques résulte de l'union de 1 équivalent de glycérine et de 2 équivalents d'acide monobasique avec séparation de 4 équivalents d'eau. Les composés formés sont neutres :

$C^6H^6Cl^2O^2$	$= C^6H^8O^6 +$	$2HCl$	$- 2H^2O^2.$
Dichlorhydrine.	Glycérine.	Acide chlorhydrique.	
$C^{14}H^{12}O^{10}$	$= C^6H^8O^6 +$	$2C^4H^4O^4$	$- 2H^2O^2.$
Diacétine.	Glycérine.	Acide acétique	

Au lieu de 2 équivalents d'un même acide, on peut unir à la glycérine deux acides différents :

$C^{20}H^{11}ClO^6$	$= C^6H^8O^6 +$	$C^{14}H^6O^4 +$	HCl	$- 2H^2O^2.$
Benzochlorhydrine.	Glycérine.	Acide benzoïque.	Acide chlorhydrique.	

(1) $G = (C^6H^8O^6)$, a = acide monobasique, $H = (H^2O^2)$.

Tous ces corps sont des glycérides secondaires du deuxième ordre :

$$G + 2a - 2H \quad \text{et} \quad G + a + a' - 2H.$$

3. *Troisième série.* — La troisième série est formée par l'union de 3 équivalents d'acide et de 1 équivalent de glycérine, avec élimination de 6 équivalents d'eau. Les composés sont neutres :

$$\underset{\text{Trichlorhydrine}}{C^6H^5Cl^3} = \underset{\text{Glycérine}}{C^6H^8O^6} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{3HCl} - 3H^2O^2.$$

$$\underset{\text{Tributyrine.}}{C^{30}H^{26}O^{12}} = \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} + \underset{\text{Acide butyrique.}}{3C^8H^8O^4} - 3H^2O^2.$$

$$\underset{\text{Tristéarine.}}{C^{114}H^{110}O^{12}} = \underset{\text{Glycérine}}{C^6H^8O^6} + \underset{\text{Acide stéarique.}}{3C^{36}H^{36}O^4} - 3H^2O^2.$$

Tous ces corps sont des glycérides tertiaires du troisième ordre :

$$G + 3a - 3H.$$

Dans leur formation l'aptitude de la glycérine à entrer en combinaison atteint sa dernière limite.

A cette série appartiennent la plupart des corps gras naturels. Ils sont formés en général par l'union de 3 équivalents d'acides gras avec la glycérine. Telle est notamment la constitution

De la stéarine naturelle, ou tristéarine,

De la margarine naturelle, ou trimargarine,

Et de l'oléine naturelle, ou trioléine,

c'est-à-dire des trois principes immédiats essentiels contenus dans la plupart des graisses animales et des huiles végétales;

Telle est celle de l'arachine naturelle, ou triarachine, principe contenu dans l'huile d'arachide;

De la palmitine naturelle, ou tripalmitine, principe immédiat contenu dans l'huile de palme et dans une foule d'huiles végétales;

De la myristine naturelle, ou trimyristine, principe immédiat contenu dans le beurre de muscade;

De la coccinine naturelle, ou tricoccinine, principe immédiat contenu dans l'huile de coco;

De la laurine naturelle, ou trilaurine, principe contenu dans les baies de laurier;

Enfin telle est probablement celle

De la caprine naturelle, ou tricaprine, principe contenu dans le beurre de vache ;

De la capryline naturelle, ou tricapryline, principe contenu dans le beurre de vache et dans l'huile de coco ;

De la caproïne naturelle, ou tricaproïne, principe contenu dans le beurre de vache ;

De la valérine naturelle, ou trivalérine, principe contenu dans l'huile de dauphin ;

De la butyrine naturelle, ou tributyrine, principe contenu dans le beurre de vache ;

De l'acétine naturelle, ou triacétine, principe contenu dans l'huile d'*Evonymus europæus ;*

Etc., etc.

La synthèse de ces principes sera développée plus loin.

Au lieu de 3 équivalents d'un même acide, on peut combiner à 1 seul équivalent de glycérine,

Soit 2 équivalents d'un même acide et 1 équivalent d'un autre acide, ce qui fournit des glycérides tertiaires du troisième ordre, dérivés de deux acides,

$$G + 2a + a' - 3H :$$

$$\underset{\text{Bromhydro-dichlorhydrine.}}{C^6H^5Cl^2Br} = \underset{\text{Glycérine}}{C^6H^8O^6} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl} + \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{HBr} - 3H^2O^2,$$

$$\underset{\text{Acéto-dichlorhydrine.}}{C^{10}H^8Cl^2O^4} = \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} - 3H^2O^2,$$

$$\underset{\text{Diacéto-chlorhydrine}}{C^{14}H^{11}ClO^8} = \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Acide acétique.}}{2C^4H^4O^4} - 3H^2O^2,$$

soit trois acides différents, ce qui produit des glycérides tertiaires du troisième ordre, dérivés de trois acides,

$$G + a + a' + a'' - 3H :$$

$$\underset{\text{Acétochlorhydro-bromhydrine}}{C^{10}H^8ClBrO^4} = \left\{ \begin{array}{ll} \underset{\text{Glycérine}}{C^6H^8O^6} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} \\ + \underset{\text{Acide bromhydrique}}{HBr} + \underset{\text{Acide acétique}}{C^4H^4O^4} \end{array} \right\} - 3H^2O^2.$$

Les composés qui résultent de l'union de 1 seul équivalent de glycérine avec plusieurs acides différents méritent une attention toute particulière par leur variété presque infinie, et surtout par les relations qu'ils présentent avec divers corps gras naturels.

En effet, toutes les huiles et toutes les graisses renferment à la fois plusieurs acides gras unis à la glycérine, et lorsqu'on essaye de séparer les principes neutres correspondant à chacun de ces acides, on se trouve fréquemment arrêté par certaines limites infranchissables, soit que les principes mélangés présentent une affinité réciproque supérieure à celle des dissolvants employés pour les séparer, soit que ces principes forment les uns avec les autres des combinaisons réelles, dans lesquelles 1 seul équivalent de glycérine se trouve saturé par plusieurs acides simultanément. Cette dernière opinion fournit l'interprétation la plus vraisemblable d'un grand nombre de faits observés dans l'étude des corps gras naturels; elle explique notamment l'existence de certains produits complexes définis et cristallisables, lesquels renferment à la fois deux acides gras combinés avec la glycérine.

Pour préciser les idées sur ce point, on va donner le tableau complet des combinaisons formées par voie d'expérience entre la glycérine et trois acides distincts, à savoir les acides acétique, chlorhydrique et bromhydrique :

mage de celles des éthers, ce qui peut être commode dans certains cas, on serait conduit aux deux systèmes suivants, dont l'un met en évidence les oxacides hydratés et les hydracides, et répond à la notation de l'hydrogène bicarboné, tandis que l'autre met en évidence les oxacides anhydres et correspond à la notation de l'éther hydrique :

1°. Éther acétique : $C^8H^8O^4 = C^4H^4O^4, C^4H^4$:

Monacétine :
$C^{10}H^{10}O^8 = C^4H^4O^4, C^6H^6O^4 = C^4H^4O^4, C^6H^2, 4HO$,
Diacétine :
$C^{14}H^{12}O^{10} = 2C^4H^4O^4, C^6H^4O^2 = 2C^4H^4O^4, C^6H^2, 2HO$,
Triacétine :
$C^{18}H^{14}O^{12} = 3C^4H^4O^4, C^6H^2$.

2°. Éther acétique : $C^8H^8O^4 = C^4H^3O^3, C^4H^5O$:

Monacétine :
$C^{10}H^{10}O^8 = C^4H^3O^3, C^6H^7O^5 = C^4H^3O^3, C^6H^5O^3, 2HO$,
Diacétine :
$C^{14}H^{12}O^{10} = 2C^4H^3O^3, C^6H^6O^4 = 2C^4H^3O^3, C^6H^5O^3, HO$,
Triacétine :
$C^{18}H^{14}O^{12} = 3C^4H^3O^3, C^6H^5O^3$.

Dans la troisième série, l'oxygène de l'acide anhydre est à l'oxygène du résidu glycérique dans le même rapport que l'oxygène du même acide anhydre est à l'oxygène de la base dans les sels neutres et à celui du résidu éthéré dans les éthers composés.

Quelle que soit la multitude presque infinie des composés compris dans les trois séries fondamentales qui précèdent, cependant elles ne comprennent pas toutes les combinaisons de la glycérine avec les acides monobasiques; car il en existe quelques-unes formées suivant des rapports différents.

4. Telles sont : les combinaisons entre 1 équivalent de glycérine et 1 équivalent d'acide monobasique, avec séparation

Quinze de ces combinaisons ont été obtenues, et l'existence des quatre autres (1) n'est pas douteuse. C'est le type le plus complet qui ait encore été développé par expérience des combinaisons complexes auxquelles peut donner naissance un alcool triatomique. Pour mieux apprécier toute la variété de ces combinaisons, il suffit de rappeler que l'alcool ordinaire ne forme avec trois acides donnés que trois combinaisons neutres; ainsi, par exemple, à l'ensemble des dix-neuf composés précédents ne correspondent que trois composés alcooliques : un seul éther chlorhydrique, un seul éther bromhydrique et un seul éther acétique.

Pour montrer toute la richesse, toute la variété des composés dont cette théorie permet de prévoir l'existence, il suffira de rappeler les nombres suivants : la glycérine, en s'unissant avec n acides à équivalents égaux, forme n combinaisons neutres; avec 2 équivalents de ces n acides, pris un à un ou deux à deux, elle peut former

$$\frac{n(n+1)}{1.2} \text{ combinaisons neutres;}$$

avec 3 équivalents de ces n acides, pris un à un, deux à deux ou trois à trois, elle peut former

$$\frac{n(n+1)(n+2)}{1.2.3} \text{ combinaisons neutres.}$$

Si l'on admet l'existence de mille acides distincts, nombre certainement inférieur à la réalité, la multitude des composés glycériques du troisième ordre sera donc égale à

$$\frac{1000.1001.1002}{1.2.3},$$

c'est-à-dire à près de deux cents millions.

On voit à quelle variété presque infinie de combinaisons complexes, souvent analogues ou identiques à certaines substances naturelles, on peut donner naissance par l'union d'un petit nombre de composés avec la glycérine.

Si l'on voulait construire les formules des corps gras à l'i-

(1) Marquées d'un astérisque.

mage de celles des éthers, ce qui peut être commode dans certains cas, on serait conduit aux deux systèmes suivants, dont l'un met en évidence les oxacides hydratés et les hydracides, et répond à la notation de l'hydrogène bicarboné, tandis que l'autre met en évidence les oxacides anhydres et correspond à la notation de l'éther hydrique :

1°. Éther acétique : $C^8H^8O^4 = C^4H^4O^4, C^4H^4$:

Monacétine :
$C^{10}H^{10}O^8 = C^4H^4O^4, C^6H^6O^4 = C^4H^4O^4, C^6H^2, 4HO,$
Diacétine :
$C^{14}H^{12}O^{10} = 2C^4H^4O^4, C^6H^4O^2 = 2C^4H^4O^4, C^6H^2, 2HO,$
Triacétine :
$C^{18}H^{14}O^{12} = 3C^4H^4O^4, C^6H^2.$

2°. Éther acétique : $C^8H^8O^4 = C^4H^3O^3, C^4H^5O$:

Monacétine :
$C^{10}H^{10}O^8 = C^4H^3O^3, C^6H^7O^5 = C^4H^3O^3, C^6H^5O^3, 2HO,$
Diacétine :
$C^{14}H^{12}O^{10} = 2C^4H^3O^3, C^6H^6O^4 = 2C^4H^3O^3, C^6H^5O^3, HO,$
Triacétine :
$C^{18}H^{14}O^{12} = 3C^4H^3O^3, C^6H^5O^3.$

Dans la troisième série, l'oxygène de l'acide anhydre est à l'oxygène du résidu glycérique dans le même rapport que l'oxygène du même acide anhydre est à l'oxygène de la base dans les sels neutres et à celui du résidu éthéré dans les éthers composés.

Quelle que soit la multitude presque infinie des composés compris dans les trois séries fondamentales qui précèdent, cependant elles ne comprennent pas toutes les combinaisons de la glycérine avec les acides monobasiques; car il en existe quelques-unes formées suivant des rapports différents.

4. Telles sont : les combinaisons entre 1 équivalent de glycérine et 1 équivalent d'acide monobasique, avec séparation

de 4 équivalents d'eau. Ce sont des glycérides primaires du deuxième ordre :

$$G + a - 2H.$$

On en connaît deux exemples, tous deux neutres:

$$\underset{\text{Epichlorhydrine.}}{C^6H^5ClO^2} = \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} - 2H^2O^2.$$

$$\underset{\text{Epibromhydrine.}}{C^6H^5BrO^2} = \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} + \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{HBr} - 2H^2O^2.$$

On conçoit que ces combinaisons pourraient perdre encore 2 équivalents d'eau et fournir des composés exempts d'oxygène, c'est-à-dire des glycérides primaires du troisième ordre :

$$G + a - 3H;$$

mais ces derniers sont encore inconnus.

5. On connaît plusieurs combinaisons formées par l'union de 1 équivalent de glycérine et de 2 équivalents d'acide, avec séparation de 2 équivalents d'eau seulement. Ce sont des glycérides secondaires du premier ordre :

$$G + 2a - H.$$

Telles sont : la dibutyrine, la divalérine, la dioléine, la dipalmitine, la distéarine, etc., toutes combinaisons neutres :

$$\underset{\text{Dibutyrine.}}{C^{22}H^{22}O^{12}} = \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} + \underset{\text{Acide butyrique.}}{2C^8H^8O^4} - H^2O^2.$$

$$\underset{\text{Distéarine}}{C^{78}H^{78}O^{12}} = \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} + \underset{\text{Acide stéarique.}}{2C^{36}H^{36}O^4} - H^2O^2.$$

Peut-être une étude plus approfondie conduira-t-elle à réunir ces corps à la catégorie de ceux qui sont formés par élimination de 4 équivalents d'eau. Toutefois leur formule repose jusqu'à présent sur un ensemble d'analyses et de propriétés qu'il n'est point permis de négliger en vue d'une simplification prématurée.

Une autre série comprend les combinaisons formées entre 1 équivalent de glycérine et 2 équivalents d'acide, avec élimination de 6 équivalents d'eau, c'est-à-dire les glycérides secondaires du troisième ordre :

$$G + 2a - 3H.$$

Un seul exemple est connu, c'est un composé neutre :

$$\underset{\text{Epidichlorhydrine}}{C^6H^4Cl^2} = \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl} - 3H^2O^2.$$

6. Enfin l'on conçoit des glycérides tertiaires du premier et du deuxième ordre :

$$G + 3a - H \quad \text{et} \quad G + 3a - 2H,$$

c'est-à-dire dans lesquels la proportion d'eau éliminée sera moindre que dans la troisième série normale.

C'est sans doute parmi des séries exceptionnelles analogues aux précédentes que doivent se ranger certaines combinaisons acides, formées entre la glycérine et les acides monobasiques, telles que l'acide glycéributyrique (1), par exemple. Ces combinaisons existent, mais elles n'ont pas été analysées. Elles n'ont point d'analogues parmi les éthers. Il est probable qu'elles constituent plusieurs séries distinctes.

7. A côté des composés qui dérivent d'un seul équivalent de glycérine, existent aussi des combinaisons formées entre 2 équivalents de glycérine et 1 seul équivalent d'acide monobasique.

On en connaît deux exemples, savoir, un diglycéride primaire du troisième ordre :

$$2G + a - 3H,$$

$$\underset{\text{Iodhydrine.}}{C^{12}H^{11}IO^{6}} = \underset{\text{Glycérine.}}{2\,C^{6}H^{8}O^{6}} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{HI} - 3\,H^{2}O^{2},$$

et un diglycéride primaire du quatrième ordre :

$$2G + a - 4H,$$

$$\underset{\text{Hémibromhydrine.}}{C^{12}H^{9}BrO^{4}} = \underset{\text{Glycérine.}}{2\,C^{6}H^{8}O^{6}} + \underset{\text{Acide bromhydrique}}{HBr} - 4\,H^{2}O^{2}.$$

On peut également concevoir des composés dérivés de 3, 4, 5, 6 équivalents de glycérine ; mais un seul exemple de cette

---

(1) Les substances désignées sous le nom d'acides hydromargarique, hydroléique, etc., et regardées jusqu'ici comme des combinaisons d'eau et d'acide margarique ou oléique, pourraient être en réalité des acides glycérimargarique et glycéroleique. Cette conjecture s'accorde avec leur composition, telle qu'elle a été déterminée par M. Fremy, à une époque où les connaissances acquises ne permettaient point de soupçonner une constitution de ce genre. Pour la vérifier, il suffirait de chercher si ces acides produisent de la glycérine sous l'influence des alcalis.

espèce est connu jusqu'ici : c'est un hexaglycéride primaire qui sera cité à l'occasion des bromhydrines.

On cherchera à montrer, en traitant des combinaisons de la glycérine avec les alcools, comment ces bromhydrines et cette iodhydrine, en apparence anormales, peuvent cependant être ramenées aux types généraux des séries fondamentales.

La variété de ces combinaisons est analogue, jusqu'à un certain point, à celle des composés formés par les oxydes minéraux faibles et les acides, et elle paraît jouer un rôle essentiel dans l'explication des rapports si variés d'après lesquels les sucres interviennent dans la formation d'un grand nombre de principes naturels complexes, du même ordre que les combinaisons glycériques.

Elle montre en même temps combien serait inexacte et incomplète toute théorie qui s'appuierait exclusivement sur les composés formés suivant les rapports les plus simples, tels qu'ils sont compris dans les premiers groupes ; car un système de cette nature conduirait à rejeter systématiquement tous les autres composés, loin d'en prévoir l'existence et les conditions de formation.

§ 4.

II. *Acides bibasiques.*

Entre la glycérine et un acide bibasique il peut être formé des combinaisons neutres et des combinaisons acides.

1°. *Composés neutres.* — Les combinaisons neutres sont analogues à celles qui dérivent des acides monobasiques. Il suffit, pour obtenir leur formule, de remplacer dans les équations développées ci-dessus la formule de l'acide monobasique, *a*, par celle d'un acide bibasique, B, en doublant la proportion de glycérine et la proportion d'eau éliminée.

1. Un seul composé de cette nature a été analysé : c'est la sébine ; elle appartient à la première série :

$$\underset{\text{Sébine.}}{C^{32}H^{30}O^{16}} = \underset{\text{Acide sébacique.}}{C^{20}H^{18}O^{8}} + 2\underset{\text{Glycérine.}}{C^{6}H^{8}O^{6}} - 2H^{2}O^{2}.$$

Ce corps est un diglycéride primaire du premier ordre :

$$2G + B - 2H.$$

On conçoit également des diglycérides primaires du deuxième ordre :

$$2G + B - 2.2H,$$

et du troisième ordre :

$$2G + B - 2.3H.$$

2. On peut prévoir l'existence de composés neutres de la deuxième série, dérivés, soit d'un même acide bibasique, soit de deux acides bibasiques distincts, soit enfin d'un seul acide bibasique et d'un double équivalent d'acide monobasique.

On aura d'abord les trois cas suivants, relatifs aux diglycérides secondaires du deuxième ordre :

$$2G + 2B - 2.2H \quad \text{ou} \quad G + B - 2H,$$
$$2G + B + B' - 2.2H,$$
$$2B + B + 2a - 2.2H.$$

Il pourra aussi exister des diglycérides secondaires du premier ordre :

$$2G + 2B - 2H,$$

et du troisième ordre :

$$2G + 2B - 2.3H.$$

On ne connaît aucune application de ces formules.

3. Dans les composés neutres de la troisième série, on conçoit l'existence de 3 équivalents d'un même acide bibasique, ou de deux ou de trois acides bibasiques distincts, ou bien encore d'un acide bibasique et de 1 ou 2 doubles équivalents d'acides monobasiques.

Voici tous les cas relatifs aux diglycérides tertiaires du troisième ordre exprimés par des formules générales :

$$2G + 3B - 2.3H,$$
$$2G + 2B + B' - 2.3H,$$
$$2G + B + B' + B'' - 2.3H,$$
$$2G + 2B + 2a - 2.3H,$$
$$2G + B + B' + 2a - 2.3H,$$
$$2G + B + 2.2a - 2.3H,$$
$$2B + B + 2a + 2a' - 2.3H.$$

A l'avant-dernière formule semble répondre la composition

d'une combinaison neutre obtenue par l'action d'un mélange d'acides butyrique et sulfurique sur la glycérine :

$$\begin{matrix} & & 2G & & B & & 2.2a & 2.3H \\ C^{14}H^{28}S^2O^{24} & = & 2C^6H^8O^6 & + & S^2O^6, H^2O^2 & + & 2(2C^8H^8O^4) & -6H^2O^2. \end{matrix}$$

Dibutyrosulfurine. Glycérine. Acide sulfurique. Acide butyrique.

On peut aussi concevoir entre la glycérine et les acides bibasiques l'existence de diglycérides tertiaires du premier ordre :

$$2G + 3B - 2H,$$

et du deuxième ordre :

$$2G + 3B - 2.2H.$$

Mais aucun exemple n'est encore connu.

2°. *Composés acides.* — Il suffit, pour obtenir leur formule, de remplacer purement et simplement la formule d'un acide monobasique par celle d'un acide bibasique dans les équations qui représentent les combinaisons neutres des acides monobasiques, car dans les deux cas il s'agit de monoglycérides.

Dans toutes ces séries, la capacité de saturation se calcule en multipliant par 2 le coefficient de l'acide générateur bibasique, B, et en retranchant le coefficient de H.

1. Dans la première série on peut citer l'acide glycérimonotartrique, monobasique :

$$C^{14}H^{12}O^{16} = C^6H^8O^6 + C^8H^6O^{12} - H^2O^2.$$

Acide glycérimonotartrique. Glycérine. Acide tartrique.

C'est un monoglycéride primaire du premier ordre dérivé d'un acide bibasique :

$$G + B - H.$$

Les monoglycérides primaires du deuxième et du troisième ordre :

$$G + B - 2H \quad \text{et} \quad G + B - 3H$$

sont inconnus.

2. Dans la seconde série, on a les acides suivants, tous bibasiques :

$$G + 2B - 2H,$$
$$G + B + B' - 2H,$$
$$G + B + 2a - 2H.$$

$$C^{22}H^{16}O^{26} = C^6H^8O^6 + 2C^8H^6O^{12} - 2H^2O^2.$$

Acide glycériditartrique. Glycérine. Acide tartrique.

Ces corps sont des monoglycérides secondaires du deuxième ordre :

$$G + 2B - 2H.$$

On connaît aussi des corps correspondants aux monoglycérides secondaires du premier ordre :

$$G + 2B - H;$$

ils n'ont pas été obtenus avec la glycérine, mais ils résultent de l'union de l'acide tartrique avec la quercite et la lactose; ils sont tribasiques.

Enfin il existe un monoglycéride secondaire du troisième ordre :

$$G + 2B - 3H.$$

C'est l'acide épiglycériditartrique, monobasique :

$$\underset{\text{Ac. épiglycériditartrique.}}{C^{22}H^{14}O^{24}} = \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} + \underset{\text{Ac. tartrique.}}{2C^8H^6O^{12}} - 3H^2O^2.$$

3. Dans la troisième série, les acides seront exprimés par les formules :

$$G + 3B - 3H,$$
$$G + 2B + B' - 3H,$$
$$G + B + B' + B'' - 3H,$$
$$G + 2B + 2a - 3H.$$

Etc.

On a préparé avec la pinite et la mannite des composés tribasiques correspondants à la première de ces formules.

On conçoit également des monoglycérides tertiaires du premier et du deuxième ordre dont la basicité serait différente :

$$G + 3B - H \quad \text{et} \quad G + 3B - 2H,$$

et l'on a préparé, en effet, un acide glycéritritartrique, quadribasique :

$$C^{30}H^{22}O^{38} = \overset{G}{C^6H^8O^6} + \overset{3B}{3C^8H^6O^{12}} - \overset{2H,}{2H^2O^2}.$$

Les composés acides qui résultent de la première action de l'acide sulfurique sur les corps gras neutres (1) pourraient ap-

(1) FREMY, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXV, p. 113; 1837.

partenir à quelqu'une des séries précédentes, car ils sont résolubles par saponification en glycérine, en acide sulfurique et en acide oléique ou analogue.

Pour compléter la liste des combinaisons dérivées des acides bibasiques, il suffira de concevoir encore l'existence d'autres composés comparables aux polyglycérides qui dérivent des acides monobasiques.

§ 5.

III. *Acides tribasiques.*

1°. *Triglycérides.* — Soit T la formule d'un acide tribasique, on aura les séries suivantes.

1. Triglycérides primaires du premier ordre :

$$3G + T - 3H.$$

Il faut y joindre ceux du deuxième et du troisième ordre :

$$3G + T - 2.3H,$$
$$3G + T - 3.3H.$$

2. Triglycérides secondaires du deuxième ordre :

$$3G + 2T - 2.3H,$$
$$3G + T + T' - 2.3H,$$
$$3G + T + 3a - 2.3H.$$

Il faut y joindre les triglycérides secondaires du premier et du troisième ordre :

$$3G + 2T - 3H,$$
$$3G + 2T - 3.3H.$$

3. Triglycérides tertiaires du troisième ordre .

$$3G + 3T - 3.3H \quad \text{ou} \quad G + T - 3H,$$
$$3G + 2T + T' - 3.3H,$$
$$3G + T + T' + T'' - 3.3H,$$
$$3G + T + T' + 3a - 3.3H,$$
$$3G + T + 2.3a - 3.3H,$$
$$3G + T + 3B - 3.3H,$$
$$3G + T + 3a + 3a' - 3.3H.$$

Etc.

Il faut y joindre les triglycérides tertiaires du premier et du deuxième ordre :

$$3G + 3T - 3H \quad \text{ou} \quad G + T - H,$$
$$3G + 3T - 2.3H \quad \text{ou} \quad G + T - 2H.$$
Etc.

Aucun exemple n'est encore connu.

2°. *Diglycérides.* — Ces composés seront généralement acides. Leurs formules se déduisent des précédentes, en retranchant 1 équivalent de glycérine et ajoutant :

1 double équivalent d'eau dans la première série ;

2 doubles équivalents d'eau dans la deuxième série ;

3 doubles équivalents d'eau dans la troisième série.

Les diglycérides primaires du premier ordre seront monobasiques ;

Les diglycérides secondaires du deuxième ordre seront bibasiques ;

Les diglycérides tertiaires du troisième ordre seront tribasiques.

Aucun exemple n'est connu.

3°. *Monoglycérides.* — Ces composés seront généralement acides. Leurs formules se déduisent de celles des triglycérides en retranchant 2 équivalents de glycérine et en y ajoutant :

2 doubles équivalents d'eau dans la première série ;

4 doubles équivalents d'eau dans la deuxième ;

6 doubles équivalents d'eau dans la troisième.

Les monoglycérides primaires du premier ordre seront bibasiques ;

Les monoglycérides secondaires du deuxième ordre seront quadribasiques ;

Les triglycérides tertiaires du troisième ordre seront sextibasiques.

Le seul exemple connu est un monoglycéride primaire du premier ordre :

$$G + T - H.$$

Acide glycériphosphorique (bibasique) :

$$C^6H^7O^5, 2HO, PO^5 = C^6H^8O^6 + PO^5, 3HO - H^2O^2.$$

§ 6.

Malgré la généralité de l'algorithme qui a permis de calculer l'ensemble des formules précédentes, il n'embrasse cependant pas tous les cas, du moins relativement aux acides bibasiques et tribasiques, car il ne détermine que les limites extrêmes dans les rapports qui président aux combinaisons, mais non les rapports intermédiaires.

Pour compléter le tableau de ces rapports, il est nécessaire de recourir à un autre genre de considérations. On a dit ailleurs comment tout composé formé par l'union de la glycérine avec un seul équivalent d'acide monobasique peut être assimilé à un alcool diatomique, et tout composé formé par l'union de la glycérine avec 2 équivalents d'acide, à un alcool monoatomique.

Par conséquent, chaque composé de la première série s'unira aux acides bibasiques et tribasiques suivant les mêmes relations qu'un alcool diatomique, et chaque composé de la deuxième série suivant les mêmes relations qu'un alcool monoatomique.

Ainsi, par exemple, un composé de la deuxième série, formé par l'union de 1 équivalent de glycérine et de 2 équivalents d'acide monobasique, pourra s'unir à 1 nouvel équivalent d'un acide monobasique, bibasique ou tribasique, en formant un composé de la troisième série. Il y a plus: 2 équivalents d'un composé de la deuxième série pourront s'unir à 1 équivalent d'acide bibasique ou tribasiqué; 3 équivalents du même composé pourront s'unir 1 à équivalent d'acide tribasique, etc.

Tous les cas possibles correspondants aux trois séries normales sont exprimés par ces nouvelles relations qui comprennent les précédentes et se résument de la manière suivante :

1°. *Monoglycérides.* — Un équivalent de glycérine peut s'unir avec 1, 2, 3 équivalents d'un acide monobasique, bibasique ou tribasique; trois acides différents peuvent concourir à la combinaison.

Si elle résulte d'acides monobasiques, on a les formules

$$G + a - 1, 2, 3\,H,$$
$$G + a + a' - 1, 2, 3\,H,$$
$$G + a + a' + a'' - 1, 2, 3\,H.$$

déjà signalées plus haut.

Si elle résulte de 1 équivalent d'acide bibasique, on a la formule

$$G + B - 1, 2, 3H.$$

Si elle résulte de 2 équivalents d'acide bibasique, l'un d'eux peut être remplacé, soit par 2 équivalents d'un même acide monobasique, soit par un seul :

$$G + B + \left|\begin{array}{c} B' \\ 2a \\ a \end{array}\right| - 1, 2, 3H$$

Si la combinaison résulte de 3 équivalents d'acide bibasique, 2 d'entre eux peuvent être remplacés, soit par 2 équivalents d'un même acide monobasique et par 2 autres équivalents d'acide monobasique; soit par 2 équivalents d'un même acide monobasique et 1 autre équivalent d'acide monobasique; soit enfin par 1 équivalent monobasique et par 1 autre équivalent monobasique :

$$G + B + \left|\begin{array}{c} B' \\ 2a \\ a \end{array}\right| + \left|\begin{array}{c} B'' \\ 2a' \\ a' \end{array}\right| - 1, 2, 3H$$

Si la combinaison résulte de 1 équivalent d'acide tribasique, on a la formule

$$G + T - 1, 2, 3H.$$

Si la combinaison résulte de 2 équivalents d'acide tribasique, l'un d'eux peut être remplacé soit par 3, soit par 2, soit par 1 équivalent d'un même acide monobasique, soit par 1 équivalent tribasique :

$$G + T + \left|\begin{array}{c} T' \\ 3a \\ 2a \\ B \\ a \end{array}\right| - 1, 2, 3H$$

Si la combinaison résulte de 3 équivalents d'acide tribasique, 2 d'entre eux peuvent être remplacés, soit par 3 équivalents d'un même acide monobasique et par 3, 2, 1 équivalents d'un autre acide monobasique; soit par 2 équivalents monobasiques

et par 2, 1 équivalents monobasiques ; soit par 1 équivalent monobasique et par 1 autre équivalent monobasique ; soit par 3 équivalents d'un même acide bibasique, soit par 2 équivalents du même acide, soit par 1 seul, soit enfin par 1 équivalent bibasique et par 1 équivalent monobasique :

$$
\begin{array}{r|c|c|c|l}
G + T + & T' & + & T'' & - 1, 2, 3\,H \\
 & 3a & & 3a' & \\
 & 2a & & 2a' & \\
 & B & & B' & \\
 & a & & a' & \\
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{r|c|l}
G + T + & B & - 1, 2, 3\,H \\
 & 3B & \\
\end{array}
$$

2°. *Diglycérides.* — 2 équivalents de glycérine peuvent s'unir avec 1, 2, 3 équivalents d'un ou de plusieurs acides bibasiques ou tribasiques.

Si la combinaison résulte de 2 équivalents d'un acide bibasique ou tribasique, on peut remplacer l'un d'eux conformément à ce qui vient d'être dit.

Si la combinaison résulte de 3 équivalents d'un acide bibasique ou tribasique, on peut en remplacer 2 conformément aux mêmes remarques.

Les formules sont les mêmes que ci-dessus, à cela près que l'on remplace G par 2 G, et que l'on double le coefficient de H.

3°. *Triglycérides.* — 3 équivalents de glycérine peuvent s'unir à 1, 2, 3 équivalents d'un ou de plusieurs acides tribasiques.

Si la combinaison résulte de 2 équivalents d'acide tribasique, on peut en remplacer 1, soit par 3, 2, 1 équivalents d'un même acide monobasique, soit par 1 équivalent bibasique.

Si la combinaison résulte de 3 équivalents d'acide tribasique, on peut en remplacer soit 1, soit 2, toujours conformément aux mêmes remarques.

Les formules sont encore les mêmes que ci-dessus, à cela près que l'on remplace G par 3 G, et que l'on triple le coefficient de H.

Dans tous les cas la basicité du composé se calcule par la formule relative aux acides conjugués.

On peut faire une application de ces relations générales à la

formule de l'un des acides gras du cerveau. Cet acide possède la propriété remarquable de se dédoubler en glycérine et en acides phosphorique, oléique et margarique. Si l'on compare les proportions relatives de ces substances déterminées par divers expérimentateurs (1), ainsi que les réactions de cet acide gras, on est conduit avec probabilité à la formule suivante :

$$2C^6H^8O^6 + PO^5, 3HO + 4C^{36}H^{34}O^4 - 6H^2O^2,$$

Glycérine. Acide phosphorique. Acide oléique.

laquelle représente un acide glycéroléophosphorique monobasique.

Il est facile de montrer que cette formule rentre dans les relations précédentes, car elle répond à la combinaison de 2 équivalents de glycérine avec 1 équivalent d'un acide tribasique, 2 équivalents monobasiques et 2 autres équivalents monobasiques :

$$2G + T + 2a + 2a - 2.3H \text{ (2)}.$$

D'ailleurs la basicité du composé est égale à

$$3 + 2.1 + 2.1 - 2.3 = 1.$$

Ces relations deviennent faciles à saisir en remontant, par les remarques suivantes, au principe général dont elles sont déduites : 2 équivalents d'acide oléique, unis à 1 équivalent de glycérine avec séparation de 4 équivalents d'eau, représentent la dioléine; or la dioléine, composé de la deuxième série, peut jouer le rôle d'un alcool monoatomique. Dès lors 2 équivalents de dioléine, $C^{78}H^{72}O^{10}$, unis à 1 équivalent d'acide phosphorique avec séparation de 4 équivalents d'eau, formeront un acide monobasique :

$$PO^5, 2C^{78}H^{71}O^9, HO.$$

---

(1) FREMY, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. II, p. 474; 1841; — GOBLEY, *Journal de Pharmacie*; 1846 à 1852. *Voir* la discussion de cette formule par BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 467; 1858.

Pour simplifier, on a négligé l'acide margarique dans la formule : si l'on voulait en tenir compte, il suffirait d'y remplacer la moitié de l'acide oléique par de l'acide margarique, le type de la formule demeurant toujours le même. Seulement on aurait affaire à un acide glycéroléomargarophosphorique.

(2) Diglycéride tertiaire du troisième ordre, dérivé de 1 équivalent tribasique et de 2 doubles équivalents monobasiques.

Après avoir exposé d'une manière générale les formules des combinaisons que la glycérine engendre avec les acides, il reste à développer les conditions essentielles de leur formation et celles de leur décomposition.

§ 7.

1. Les combinaisons de la glycérine avec les acides s'obtiennent par l'union directe de leurs deux principes composants : acide et glycérine. Cette union s'accomplit sous l'influence d'un contact prolongé en vases clos, avec le concours d'une température plus ou moins élevée. Les éléments de l'eau se séparent simultanément.

Un grand nombre se produisent déjà à la température ordinaire, mais en très-petite quantité.

2. A 200 degrés, en présence d'un excès de glycérine, on obtient généralement, avec les acides monobasiques, les corps de la première série, tels que la monostéarine et la monobenzoïcine :

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} + \underset{\text{Acide stéarique.}}{C^{36}H^{36}O^4} = \underset{\text{Monostéarine.}}{C^{42}H^{42}O^8} + H^2O^2.$$

3. Ceux de la troisième série, tristéarine, trioléine, série identique avec les corps gras naturels, se préparent d'ordinaire en faisant réagir sur ceux de la première, ou mieux de la deuxième, un grand excès d'acide à la température de 240 ou 250 degrés.

$$\underset{\text{Monostéarine.}}{C^{42}H^{42}O^8} + 2\,\underset{\text{Acide stéarique.}}{C^{36}H^{36}O^4} = \underset{\text{Tristéarine.}}{C^{114}H^{110}O^{12}} + 2\,H^2O^2.$$

$$\underset{\text{Diacétine.}}{C^{14}H^{12}O^{10}} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} = \underset{\text{Triacétine.}}{C^{18}H^{14}O^{12}} + H^2O^2.$$

4. Quant aux composés formés par 2 équivalents d'acide, distéarine, dioléine, diacétine, ce sont peut-être entre tous les plus faciles à préparer, ceux dont la formation se réalise dans les conditions les plus variées. Certains résultent de l'action exercée à 200 degrés par l'acide en excès sur la glycérine ou sur un composé de la première série; d'autres se produisent, soit à 100 degrés dans des conditions d'action incomplète, soit à 275 degrés dans des conditions de décomposition commen-

çante. On peut également en préparer quelques-uns en faisant réagir à 200 degrés la glycérine sur des corps gras naturels appartenant à la troisième série :

$$\underset{\text{Trioléine.}}{2\,C^{114}H^{104}O^{12}} + \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} = \underset{\text{Dioléine.}}{3\,C^{78}H^{72}O^{10}}.$$

On réussit aussi à obtenir la dichlorhydrine et la dibromhydrine par l'action des chlorures ou des bromures de phosphore sur la glycérine :

$$\underset{\text{Glycérine.}}{3\,C^6H^8O^6} + 2\,PCl^3 = \underset{\text{Dichlorhydrine.}}{3\,C^6H^6Cl^2O^2} + 2\,PO^3 + 3H^2O^2.$$

5. Les corps gras formés par deux acides se produisent toutes les fois que l'on fait agir sur la glycérine deux acides à la fois. Ainsi, par exemple, l'acétochlorhydrine se produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur un mélange d'acide acétique et de glycérine ; la butyrochlorhydrine, par l'action du même hydracide sur un mélange d'acide butyrique et de glycérine; la dibutyrosulfurine par l'action de l'acide sulfurique sur un mélange d'acide butyrique et de glycérine (1). On prépare les mêmes composés en faisant agir sur la glycérine les deux acides naissants, tels que les fournit la décomposition d'un chlorure acide, le chlorure acétique par exemple :

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} + \underset{\text{Chlorure acétique.}}{2\,C^4H^3ClO^2} = \underset{\text{Acétodichlorhydrine.}}{C^{10}H^8Cl^2O^4} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + H^2O^2.$$

6. Dans certains cas, on obtient les composés glycériques par voie de double échange entre les éthers et la glycérine. Ainsi, une oléine et une benzoïcine peuvent se produire par l'action directe de la glycérine sur les éthers oléique et benzoïque :

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} + \underset{\text{Éther benzoïque.}}{C^{18}H^{10}O^4} = \underset{\text{Benzoïcine.}}{C^{20}H^{12}O^8} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2}.$$

---

(1) Ces faits expliquent les résultats obtenus par MM. PELOUZE et GÉLIS, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. X, p. 456; 1844, dans l'action des acides chlorhydrique et sulfurique sur un mélange de glycérine et d'acide butyrique. Les composés neutres obtenus par ce procédé se distinguent de la butyrine véritable, parce qu'ils renferment deux acides unis simultanément avec la glycerine, à savoir l'acide butyrique d'une part et l'acide chlorhydrique ou sulfurique de l'autre : la présence de ces derniers acides s'explique par les faits signalés dans le texte.

Cette réaction est provoquée par la présence d'un excès de glycérine; elle est facilitée par l'intervention de l'acide chlorhydrique; mais elle ne va jamais qu'à combiner une petite quantité de glycérine avec l'acide contenu dans l'éther.

Quel que soit le procédé employé pour unir la glycérine à un acide, la combinaison n'est jamais complète. Toujours et simultanément, une grande partie de l'acide (ou de l'éther), et, dans le cas des deux premières séries, une partie de la glycérine demeurent sans s'unir.

Ce fait résulte des conditions dans lesquelles les corps gras neutres se dédoublent, et spécialement de l'action décomposante de l'eau, produit nécessaire de la réaction.

§ 8.

1. Toutes ces combinaisons, produites par voie de synthèse, se dédoublent, dans les circonstances les plus variées, en acide et en glycérine, avec fixation des éléments de l'eau. Le dédoublement s'opère surtout avec facilité quand il s'agit des composés formés par les acides gras volatils; ceux qui résultent des acides gras volatils fixes résistent bien davantage; mais aucun n'offre une stabilité comparable aux oléines et aux chlorhydrines. Ces faits s'accordent d'ailleurs avec les observations relatives aux corps gras naturels.

La décomposition peut être opérée sous l'influence des alcalis, des acides, de l'eau ou des ferments. L'alcool et l'ammoniaque peuvent également dédoubler les corps gras neutres. Enfin, l'action de la chaleur, celle des agents oxydants, etc., sur les corps gras neutres, permet d'obtenir, soit la glycérine et l'acide gras, soit les produits de leur décomposition.

Ces diverses réactions présentent un grand intérêt par leur application aux principes immédiats des huiles et des graisses et par leur extension aux combinaisons naturelles formées par les sucres proprement dits. Aussi va-t-on les formuler avec quelque développement.

2. Traitées par les alcalis, tels que la potasse, la soude, la baryte, ou par certains oxydes métalliques, tels que l'oxyde de plomb, l'oxyde d'argent, etc., toutes les combinaisons glycériques se décomposent lentement à 100 degrés et reproduisent

l'acide primitif et la glycérine, avec fixation des éléments de l'eau. Si l'on opère avec la potasse ou la soude, cette décomposition est précédée par la formation d'une émulsion ou mélange intime entre l'eau, l'alcali et les corps gras. Ces faits, étudiés et définis avec tant de rigueur par M. Chevreul, relativement aux corps gras naturels (1) et qui se retrouvent avec des caractères identiques dans l'étude des corps gras artificiels, constituent le phénomène de la saponification.

Voici les formules qui répondent aux séries fondamentales :

Première série.

$$C^{42}H^{42}O^{8} + KO + HO = C^{36}H^{35}KO^{4} + C^{6}H^{8}O^{6}.$$

Monostéarine. — Stéarate. — Glycérine.

$$C^{6}H^{7}ClO^{4} + KO + HO = KCl + C^{6}H^{8}O^{6}.$$

Monochlorhydrine. — Chlorure. — Glycérine.

Deuxième série.

$$C^{14}H^{12}O^{10} + 2KO + 2HO = 2C^{4}H^{3}KO^{4} + C^{6}H^{8}O^{6}.$$

Diacétine. — Acétate. — Glycérine.

$$C^{6}H^{6}Cl^{2}O^{2} + 2KO + 2HO = 2KCl + C^{6}H^{8}O^{6}.$$

Dichlorhydrine. — Chlorure. — Glycérine.

Troisième série.

$$C^{114}H^{110}O^{12} + 3KO + 3HO = 3C^{36}H^{35}KO^{4} + C^{6}H^{8}O^{6}.$$

Tristéarine. — Stéarate. — Glycérine.

$$C^{6}H^{5}Cl^{3} + 3AgO + 3HO = 3AgCl + C^{6}H^{8}O^{6}.$$

Trichlorhydrine. — Chlorure. — Glycérine.

De même les corps qui appartiennent aux séries accessoires :

$$C^{6}H^{5}ClO^{2} + KO + 3HO = KCl + C^{6}H^{8}O^{6}.$$

Épichlorhydrine. — Chlorure. — Glycérine.

$$C^{6}H^{4}Cl^{2} + 2AgO + 4HO = 2AgCl + C^{6}H^{8}O^{6}.$$

Epidichlorhydrine. — Chlorure. — Glycérine.

Dans les derniers cas, la proportion d'eau fixée, si on la compare à celle de l'acide régénéré, se trouve plus considérable que dans les trois séries principales.

(1) *Recherches sur les corps gras*, p. 320 ; 1823.

Les combinaisons formées par les acides polybasiques sont décomposées par les alcalis d'une manière analogue.

Enfin les combinaisons formées par l'union de plusieurs acides avec la glycérine peuvent, dans certains cas, se décomposer graduellement, sans reproduire du premier coup la glycérine elle-même, mais de façon à fournir d'abord quelques-uns des composés plus simples qui peuvent se produire entre la glycérine et les mêmes acides.

Par exemple, l'acide glycéroléophosphorique peut donner d'abord naissance, soit à l'oléine et à l'acide phosphorique :

$$PO^5, 2C^{78}H^{71}O^9, HO + 4HO = PO^5, 3HO + 2C^{78}H^{72}O^{10},$$

Acide glycéroléophosphorique. — Acide phosphorique. — Dioléine.

soit à l'acide oléique, à l'acide glycériphosphorique et, probablement, à la glycérine :

$$PO^5, 2C^{78}H^{71}O^9, HO + 10HO = \begin{cases} PO^5, C^6H^7O^5, 2HO \\ + 4C^{36}H^{34}O^4 + C^6H^8O^6. \end{cases}$$

Acide glycéroléophosphorique. — Acide glycériphosphorique. — Acide oléique. — Glycérine.

Si l'on pousse l'action des alcalis jusqu'au bout, on obtient uniquement de l'acide phosphorique, de l'acide oléique et de la glycérine :

$$PO^5, 2C^{78}H^{71}O^9, HO + 12HO = \begin{cases} PO^5, 3HO + 4C^{36}H^{34}O^4 \\ + 2C^6H^8O^6. \end{cases}$$

Acide glycéroléophosphorique. — Acide phosphorique. — Acide oléique. — Glycérine.

3. Les acides peuvent déterminer, comme les alcalis, le dédoublement des corps gras neutres.

Ce résultat est particulièrement net si l'on opère avec l'acide chlorhydrique. Traités par cet acide concentré à 100 degrés, les composés glycériques se dédoublent en acides gras et glycérine. La réaction se produit également avec les corps gras naturels. Elle s'exprime par une simple hydratation déterminée au contact de l'acide :

$$C^{42}H^{42}O^8 + 2HO = C^{36}H^{36}O^4 + C^6H^8O^6,$$

Monostéarine. — Acide stéarique. — Glycérine.

$$C^{114}H^{110}O^{12} + 6HO = 3C^{36}H^{36}O^4 + C^6H^8O^6.$$

Tristéarine. — Acide stéarique — Glycérine.

Ce dédoublement est semblable à celui qu'éprouvent les graisses des animaux traitées par l'acide sulfurique concentré (1). Seulement l'acide sulfurique donne un résultat plus compliqué, parce qu'il se combine partiellement, d'abord à la matière grasse neutre, puis à l'acide gras (2), ce que ne fait pas l'acide chlorhydrique, du moins d'une manière sensible.

Une réaction semblable se développe quelquefois par la substitution de l'acide acétique à l'acide chlorhydrique, surtout lorsqu'il s'agit des composés formés par les acides gras volatils.

4. L'eau produit à 220 degrés en vases clos le même dédoublement:

$$\underset{\text{Trioléine}}{C^{114}H^{104}O^{12}} + 6HO = 3\underset{\text{Acide oléique}}{C^{36}H^{34}O^{4}} + \underset{\text{Glycerine}}{C^{6}H^{8}O^{6}}.$$

A 100 degrés même, la divalérine commence à se décomposer sous cette influence.

On peut aussi opérer la même transformation en faisant réagir sur les graisses la vapeur d'eau surchauffée à une température inférieure a 300 degrés (3).

La réaction de l'eau et celle des alcalis, employées de concert, permettent de réduire ces derniers à une proportion beaucoup moindre que celle qui est nécessaire dans la saponification ordinaire, à la seule condition d'opérer à une température plus haute (4).

Sous l'influence du temps, l'action de l'eau s'exerce dès la température ordinaire. En effet, si l'on abandonne les compo-

---

(1) BRACONNOT, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XCIII, p. 252, 265, 273; 1815. — CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras*, p. 457. — Les chimistes du siècle dernier avaient déjà étudié l'action de l'acide sulfurique sur les huiles avec autant de soin que le permettait l'imperfection de leurs connaissances. *Voir* le *Dictionnaire de Chimie* de MACQUER, *Savons acides*, t. III, p. 474; 1778.

(2) FREMY, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXV, p. 113; 1837.

(3) Depuis longtemps on avait proposé l'emploi de la vapeur d'eau surchauffée pour transformer les corps gras neutres en acides gras, mais sans rechercher ce que devenait la glycérine. Dans les expériences sur la synthèse des corps gras neutres publiées en 1854, M. BERTHELOT a démontré que l'eau dedouble avec une grande netteté les corps gras neutres en acide gras et en glycerine, pourvu que l'on opère à la température de 220 degrés et dans des vases scellés. M. WILSON a obtenu le même resultat avec la vapeur d'eau surchauffee, *Jahresb. von Liebig für* 1855, p. 527.

(4) DE MILLY, cite par M. PELOUZE, *Comptes rendus*, t. XLI, p. 973; 1855.

sés glycériques artificiels, neutres et liquides, au contact de l'air et de l'humidité atmosphérique, ces corps, ceux surtout que forment les acides volatils, s'acidifient notablement au bout de quelques semaines. Ce phénomène n'est accompagné, dans le cas des butyrines et de la monobenzoïcine, d'aucune absorption sensible d'oxygène. Dans ce cas, et sans doute dans les autres, il résulte d'une action lente exercée par l'humidité atmosphérique; l'équilibre des éléments de la combinaison se modifie lentement à la température ordinaire, sous la même influence qui le détruit si rapidement à 220 degrés.

C'est sans doute à la même cause qu'il faut attribuer en partie la présence de la glycérine libre dans l'huile de palme et le dédoublement spontané de cette huile (1), ainsi que certains des phénomènes qui se produisent dans le ranciment du suif (2), du beurre et des huiles. Dans ces derniers cas, les effets se compliquent de l'oxydation de l'acide oléique.

5. Ce n'est pas tout : dans ces diverses circonstances l'action de l'eau n'est pas la seule cause déterminante du phénomène; il résulte en partie d'une autre influence, celle des ferments azotés.

Leur action est plus marquée encore lorsqu'elle s'exerce sur les matières grasses contenues dans certaines graines (3). Elle peut être étudiée et définie avec précision lorsque l'on opère avec le suc pancréatique.

Ce liquide renferme un ferment particulier apte à déterminer avec une efficacité toute spéciale l'émulsion, puis le dédou-

---

(1) Pelouze et Boudet, *Comptes rendus*, t. VII, p. 667; 1838.
Cette présence de la glycérine dans l'huile récente et une observation analogue de M. Guibourt peuvent expliquer la manière dont Fourcroy envisageait la glycérine.

(2) Braconnot, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XCIII, p. 273, 276; 1815. — Chevreul, action de l'air sur l'axonge, *Recherches sur les corps gras*, p. 453.

(3) Sur la fermentation des corps gras, *voyez* Fourcroy, *Système des connaissances chimiques*, t. IX, p. 181; an IX. — Boussingault, *Economie rurale*, t. I, p. 300; 1851. — Dumas, *Traité de Chimie*, t. VI, p. 373; 1843. — Sur la fermentation des matières grasses contenues dans les graines, Pelouze, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLV, p. 320; 1855. — *Voir* aussi les recherches de M. Chevreul sur le gras de cadavre, *Recherches sur les corps gras*, p. 303.

blement des corps gras neutres naturels et artificiels en acide gras et en glycérine libres (1).

6. L'action de l'alcool sur les corps gras neutres est très-digne d'intérêt, car elle peut donner lieu, dans des circonstances qui vont être définies, à un double échange entre l'alcool et la glycérine : le corps gras se décompose, et il se forme un éther. Par exemple, la réaction entre la monobutyrine et l'alcool s'opère directement sous l'influence du temps et de la chaleur :

$$\underset{\text{Monobutyrine.}}{C^{14}H^{14}O^{8}} + \underset{\text{Alcool.}}{C^{4}H^{6}O^{2}} = \underset{\text{Éther butyrique.}}{C^{12}H^{12}O^{4}} + \underset{\text{Glycérine.}}{C^{6}H^{8}O^{6}}.$$

Mais dans la plupart des cas les réactions de cet ordre exigent le concours d'un acide auxiliaire propre à provoquer l'éthérification, tel que l'acide chlorhydrique (2).

Cette transformation, jointe à la production réciproque de certains corps gras neutres par l'action de la glycérine sur les éthers, montre très-nettement l'équivalence de l'alcool et de la glycérine vis-à-vis des acides.

Quant à l'opposition apparente qui existe entre la décomposition d'un corps gras neutre par l'alcool, avec déplacement de glycérine, et la décomposition inverse d'un éther par la glycérine avec déplacement d'alcool, elle est due principalement à l'emploi d'un excès d'alcool dans le premier cas, d'un excès de glycérine dans le second cas.

On peut encore remarquer les deux rôles opposés remplis par l'acide chlorhydrique : dissous dans l'eau ou dans l'alcool et employé en masse prépondérante, il provoque complétement ou à peu près la résolution des corps gras neutres en glycérine et en acide gras ou en éther de cet acide ; gazeux ou liquide et agissant sur un mélange de glycérine et d'acide gras ou d'éther d'un tel acide, il détermine la combinaison partielle

---

(1) Cl. Bernard, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXVIII, p. 249 ; 1849. — Sur la vérification de ces résultats et sur leur application aux corps gras artificiels, voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 272 ; 1854.

(2) Rochleder, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 260 ; 1846, a signalé l'action exercée par un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique sur l'huile de ricin.

de la glycérine et de l'acide gras. Ces phénomèmes opposés sont dus, d'une part à l'action de contact exercée par l'acide chlorhydrique, de l'autre aux masses relatives de la glycérine, de l'eau et de l'alcool.

On peut encore observer des phénomènes particuliers dans l'action de l'alcool sur les corps gras neutres, accomplie avec le concours des alcalis, c'est-à-dire au milieu de conditions fort différentes des précédentes. Si l'on opère avec un excès d'alcali, la saponification s'opère comme à l'ordinaire; mais si la proportion d'alcali est insuffisante pour saturer tout l'acide gras qui peut prendre naissance, ou bien si elle n'agit pas pendant un temps suffisant, le corps gras neutre, la tristéarine, par exemple, n'en est pas moins décomposé, et la glycérine mise en liberté. Dans ce cas l'acide stéarique entre en combinaison, non-seulement avec l'alcali, mais aussi avec l'alcool lui-même en formant un éther (1).

$$\left.\begin{array}{c} \underset{\text{Tristéarine.}}{C^{114}H^{110}O^{12}} + KO + HO \\ + 2\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{c} \underset{\text{Stéarate.}}{C^{36}H^{35}KO^4} + 2\underset{\text{Éther stéarique.}}{C^{40}H^{40}O^4} \\ + \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6}. \end{array}\right.$$

Cette réaction rappelle à certains égards la saponification opérée sous l'influence simultanée de l'eau et d'une proportion d'alcali insuffisante :

$$\left.\begin{array}{c} \underset{\text{Tristéarine.}}{C^{114}H^{110}O^{12}} + CaO, HO \\ + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O^2} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{c} \underset{\text{Stéarate.}}{C^{36}H^{35}CaO^4} + 2\underset{\text{Acide stéarique.}}{C^{36}H^{36}O^4} \\ + \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6}. \end{array}\right.$$

7. L'action de l'ammoniaque sur les corps gras neutres est comparable à celle qu'elle exerce sur les éthers. Dans les deux cas, il se forme un amide avec régénération d'alcool dans celui-ci, de glycérine dans celui-là (2) :

$$\underset{\text{Benzoïcine.}}{C^{20}H^{12}O^8} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Benzamide.}}{C^{14}H^7AzO^2} + \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6}.$$

---

(1) Duffy, *Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. V, p. 311; 1852. — Et surtout Bouis, *Comptes rendus*, t. XLV, p. 35; 1857.

(2) Voir les expériences de M. Boullay sur la formation de la margaramide, *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. V, p. 329; 1844.

On sait d'ailleurs qu'un amide peut être facilement changé dans l'acide auquel il correspond.

8. Jusqu'ici l'on a exposé les décompositions par lesquelles on peut résoudre les corps gras neutres en acides gras et en glycérine, c'est-à-dire en des substances dont la combinaison peut régénérer le composé primitif.

Il reste maintenant à dire quelques mots des réactions dans lesquelles les corps gras sont détruits sans former de glycérine ou de composé glycérique. Telles sont, pour se borner aux phénomènes les mieux définis, l'action de la chaleur, seule ou avec le concours des alcalis, et celle des agents oxydants.

L'action de la chaleur sur les composés glycériques n'est point toujours une action destructive. Les chlorhydrines, les bromhydrines, les acétines peuvent être distillées sans altération. Il y a plus : la stéarine, l'oléine, la margarine, tant naturelles qu'artificielles, chauffées dans le vide barométrique en très-petite quantité, peuvent bouillir et distiller sans s'acidifier et sans fournir d'acroléine. Ce fait avait déjà été signalé par M. Chevreul pour les corps gras naturels ; il a d'autant moins lieu de surprendre, que l'oléine naturelle peut distiller en partie sans altération, même sous la pression atmosphérique.

Toutefois cette volatilité des corps gras naturels doit être regardée comme un fait difficile à constater et observable seulement lorsque l'on a recours à des précautions exceptionnelles. En effet, si l'on soumet les combinaisons glycériques à l'action de la chaleur sous la pression atmosphérique, et si l'on dépasse une température de 300 à 320 degrés, la plupart de ces combinaisons se décomposent avec formation d'acroléine, d'acides gras libres et de divers produits empyreumatiques. Ceux-là seuls résistent, qui peuvent être distillés au-dessous de cette température. Bien plus, les combinaisons chlorhydriques et bromhydriques ne peuvent guère être portées au-dessus de 250 degrés sans se détruire.

Les produits les mieux connus de cette décomposition correspondent précisément aux deux composants de chaque corps gras neutre. A la glycérine, $C^6H^8O^6$, répond l'acroléine, $C^6H^4O^2$, laquelle peut être formée directement par sa déshydratation :

$$\underset{\text{Acroléine}}{C^6H^4O^2} = \underset{\text{Glycérine}}{C^6H^8O^6} - 2\,H^2O^2.$$

Quant aux acides gras, ils sont en grande partie mis en liberté (1), mais une certaine quantité se trouve décomposée.

Si l'on fait concourir l'action des alcalis avec celle de la chaleur, en opérant à une température supérieure à 200 degrés, deux cas sont à considérer : ou l'alcali employé est hydraté, ou bien il est anhydre. S'il est hydraté, on rentre dans l'action de l'hydrate de potasse sur l'acide gras d'une part, sur la glycérine de l'autre. S'il est anhydre (2), son premier effet se borne à décomposer le corps gras neutre en formant un sel avec l'acide gras. Quant à la glycérine, elle ne rencontre pas les éléments de l'eau nécessaires à sa manifestation ; une portion se forme cependant, mais aux dépens du reste, qui éprouve une destruction complète.

L'action des agents oxydants sur les corps gras neutres n'a été étudiée que vis-à-vis des composés formés par les acides gras fixes. Dans ce cas on obtient les produits d'oxydation de ces acides, avec lesquels viennent se confondre les produits plus simples de l'oxydation de la glycérine, tels que les acides oxalique, formique, etc.

Quant aux autres métamorphoses des corps gras, elles sont encore trop peu étudiées pour en parler ici ; mais on peut dire qu'elles se réduisent en principe à l'action des réactifs sur les deux générateurs des corps gras neutres.

§ 9.

Relations entre la composition chimique des corps gras neutres et leurs propriétés physiques.

1. Entre les propriétés physiques des corps gras neutres et leur composition les relations sont de deux espèces distinctes. Les unes sont des relations générales, faciles à énoncer, mais qu'il n'est guère possible d'exprimer numériquement ; elles concernent plus particulièrement les apparences générales et l'action exercée sur nos sens par les corps gras neutres. Les autres sont susceptibles d'une expression numérique, car elles

(1) Bussy et Lecanu, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXX, p. 7, 11, 14 ; 1825.

(2) Pelouze, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 371 ; 1856.

dépendent en grande partie de la masse des substances génératrices; telles sont en particulier la densité et le point d'ébullition.

Ce sont ces diverses relations que l'on va résumer.

2. Les corps gras naturels possèdent dans leurs propriétés apparentes certains caractères communs qui les font reconnaître à l'instant; tels sont leur aspect et leurs propriétés organoleptiques, leur fluidité, leur fusibilité, la nature des taches permanentes qu'ils font sur le papier, leur insolubilité dans l'eau et leur solubilité dans l'éther et dans les carbures liquides. Ces caractères sont d'autant plus essentiels, qu'ils déterminent l'état particulier sous lequel les corps gras neutres se trouvent dans l'économie des êtres vivants. En effet, ces principes immédiats s'y rencontrent unis moléculairement avec des principes de la même catégorie, mais ils ne le sont point avec les principes qui appartiennent à des catégories différentes, tels que l'albumine ou les matières sucrées, salines et autres (1). Cette circonstance distingue les substances grasses de toutes les autres; elle exerce une grande influence sur leur distribution au sein des tissus vivants et sur leurs attributions physiologiques.

Les mêmes caractères physiques se retrouvent dans l'étude des corps gras artificiels; seulement la variété plus grande des acides générateurs de ces derniers permet d'observer sur une échelle plus étendue le changement graduel de leurs propriétés.

A côté des oléines, des stéarines, des margarines, viennent ici se ranger les valérines, les butyrines, les acétines, les chlorhydrines, composés de plus en plus fluides, de plus en plus solubles dans l'éther et dans l'alcool, auxquels ils se mêlent en toutes proportions. Quelques-uns même sont solubles dans l'eau, comme on peut l'observer avec la monobutyrine, avec la monochlorhydrine, et surtout avec la monacétine, laquelle s'y mélange en toute proportion. On voit ici comment cette variation dans les propriétés physiques des combinaisons, se trouve liée avec la nature des acides combinés à la glycérine et suit la même progression.

3. En même temps que les principes gras dérivés des acides

(1) *Voir* Ch. Robin, *Traité de Chimie anatomique*, t. III, p. 10; 1853.

volatils tendent à devenir de plus en plus solubles dans l'eau, ils acquièrent une saveur de plus en plus caractérisée. Cette saveur propre offre une certaine amertume lorsque l'on goûte directement les corps gras formés par les acides gras volatils; mais leur amertume n'est point persistante, et si l'on opère sur un corps gras très-dilué, elle est plutôt agréable que déplaisante.

4. Les corps gras sapides sont en même temps odorants, comme on pouvait le prévoir d'après la nature volatile des acides gras générateurs. Leur odeur est aromatique et éthérée, mais généralement faible, souvent même à peine perceptible. Les chlorhydrines, beaucoup plus volatiles que les autres combinaisons glycériques, présentent aussi une odeur plus caractérisée, fort éthérée, et analogue à celle du chloroforme.

L'odeur propre de la butyrine et de la valérine pures et récemment préparées, ne doit pas être confondue avec celle que présentent les mêmes substances lorsqu'elles ont subi un commencement d'altération. Dans ce dernier cas, l'odeur propre se trouve masquée par l'odeur désagréable de l'acide gras volatil, laquelle est beaucoup plus prononcée; l'autre odeur s'y confond en la modifiant légèrement, de façon à en adoucir un peu l'âpreté.

5. Le point de fusion des corps gras neutres est toujours moins élevé que celui des acides dont ils dérivent. Les combinaisons qui dérivent des acides volatils sont toutes liquides.

6. Les propriétés susceptibles d'être prévues numériquement sont celles qui dépendent de la masse relative des deux principes combinés. Tels sont, par exemple, la densité, la chaleur spécifique, la chaleur de combustion, le point d'ébullition, l'indice de réfraction, etc. On ne reviendra pas sur les développements généraux qui ont été donnés sur ce sujet en parlant des dérivés des alcools (t. I, p. 415), mais on se bornera à en faire une nouvelle application au calcul de la densité des combinaisons glycériques et à celui de leurs points d'ébullition.

7. Leur densité peut être calculée approximativement par la considération des volumes spécifiques. Le volume du composé (corps gras neutre) tend à être égal à la somme des volumes des composants (glycérine et acide gras) diminuée du volume de l'eau éliminée dans l'acte de la combinaison :

$$V = v + v' - v'' \pm \alpha.$$

Il suit de là qu'elle est en général plus grande que celle de l'acide qui concourt à former le corps gras neutre, et par suite, le plus souvent, plus grande que celle de l'eau. Ceci résulte de la grande densité de la glycérine. Les acides gras fixes sont les seuls, en raison de leur légèreté spécifique et de leur équivalent très-élevé, qui puissent donner naissance à des combinaisons plus légères que l'eau.

Voici quelques exemples de ce genre de calcul (1) :

Le volume spécifique de la monacétine, $C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 - H^2O^2$ ($D = 1,20$)....	112,0	112,0
Or le volume spécifique de la glycérine....	71,9	
Le vol. spéc. de l'acide acétique ($D = 1,062$ à 17 degrés)........................	56,5	
	128,4	
Le volume spécifique de l'eau............	18,0	
	110,4	110,4

Le vol. spécifique de la diacétine, $C^6H^8O^6 + 2C^4H^4O^4 - 2H^2O^2$ ($D = 1,184$ à 16 degrés)	149,0	149,0
Or le volume spécifique de la glycérine.....	71,9	
Le volume spécifique de $2C^4H^4O^4$.........	113,0	
	184,9	
Le volume spécifique de $2H^2O^2$..........	36,0	
	148,9	148,9

Le vol. spécifique de la triacétine, $C^6H^8O^6 + 3C^4H^4O^4 - 3H^2O^2$ ($D = 1,174$ à 8 degrés)	186,0	186,0
Or le volume spécifique de la glycérine....	71,9	
Le volume spécifique de $3C^4H^4O^4$........	169,5	
	241,4	
Le volume spécifique de $3H^2O^2$...........	54,0	
	187,4	187,4

(1) On a employé dans les calculs les densités déterminées à la température ordinaire.

On peut encore calculer ces densités par différence, en comparant les composés glycériques aux éthers formés suivant une loi analogue :

		Différences.
Le volume spéc. de l'éther chlorhydrique, $C^4H^6O^2 + HCl - H^2O^2$, à 11 degrés	71,2	13,6
Le vol. spéc. de l'alcool, $C^4H^6O^2$ (D = 0,798 à 14 degrés)	57,6	
Le vol. spécifique de la monochlorhydrine, $C^6H^8O^6 + HCl - H^2O^2$, (D = 1,31)	84,4	12,5
Le vol. spécifique de la glycérine, $C^6H^8O^6$ (D = 1,28 à 15 degrés)	71,9	
Le vol. spéc. de la dichlorhydrine, $C^6H^8O^6 + 2HCl - 2H^2O^2$ (D = 1,37)	94,4	22,5:2
Le vol. spéc. de la glycérine	71,9	= 11,2
Etc.		

8. Le point d'ébullition des corps gras neutres peut être prévu, en général, et d'une manière approchée, par quelques considérations assez simples :

1°. La différence entre le point d'ébullition (E) de la glycérine et celui (e) du composé qu'elle forme en s'unissant avec 1 équivalent d'acide, est à peu près la même que celle qui existe entre le point d'ébullition (F) de l'alcool ordinaire et le point d'ébullition (f) de l'éther qu'il forme en s'unissant avec le même acide :

$$E - e = F - f \pm \alpha.$$

D'où il résulte que le point d'ébullition d'un corps gras de la première série est situé à 200 degrés environ au-dessus du point d'ébullition de l'éther correspondant. Exemple :

	Différences.
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés	67°
L'éther chlorhydrique, $C^4H^6O^2 + HCl - H^2O^2$, à 11 degrés	
La glycérine, $C^6H^8O^6$, bout vers 280 degrés	53°
La monochlorhydrine, $C^6H^8O^6 + HCl - H^2O^2$, à 227 degrés	

2°. Dans la deuxième série, formée par l'union d'un équiva-

lent de glycérine et de 2 équivalents d'acide avec séparation de 4 équivalents d'eau, le point d'ébullition peut être déduit, soit de celui du composé correspondant de la première série, soit directement de celui de l'acide.

En effet, la différence qui existe entre le point d'ébullition du composé formé par 2 équivalents d'un acide donné et le point d'ébullition du composé correspondant, formé par un seul équivalent du même acide, est à peu près la même que celle qui existe entre le point d'ébullition de l'alcool et le point d'ébullition de l'éther formé par le même acide. Ce cas rentre donc dans le précédent.

On peut encore dire que la différence qui existe entre le point d'ébullition du corps oxygéné et le point d'ébullition du composé qu'il produit avec 2 équivalents d'acide est double de celle qui existe entre le point d'ébullition de l'alcool et le point d'ébullition de l'éther du même acide :

$$E - e = 2(F - f) \pm \alpha.$$

Voici divers exemples :

	Différences.
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés............. L'éther chlorhydrique, $C^4H^6O^2 + HCl - H^2O^2$, bout à 11 degrés............................	67°
La monochlorhydrine, $C^6H^8O^6 + HCl - H^2O^2$, bout à 227 degrés......................... La dichlorhydrine, $C^6H^8O^6 + 2HCl - 2H^2O^2$, à 178°.	49°
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 70 degrés............. L'éther bromhydrique, $C^4H^6O^2 + HBr - H^2O^2$, bout à 41 degrés............................	37°
La glycérine, $C^6H^8O^6$, bout vers 280 degrés...... La dibromhydrine, $C^6H^8O^6 + 2HBr - 2H^2O^2$, bout à 219 degrés............................	61° : 2 = 30°,5
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés............. L'éther acétique, $C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2$, bout à 74 degrés............................	4°
La glycérine, $C^6H^8O^6$, bout vers 280 degrés...... La diacétine, $C^6H^8O^6 + 2C^4H^4O^4 - 2H^2O^2$, bout à 275 degrés............................	5° : 2 = 2°,5

	Différences.
L'acide acétique, $C^4H^4O^4$, bout à 117 degrés..... L'éther acétique, $C^4H^4O^4 + C^4H^6O^2 - H^2O^2$, bout à 74 degrés..................................	43°
La glycérine, $C^6H^8O^6$, bout vers 280 degrés..... La diéthyline, $C^6H^8O^6 + 2C^4H^6O^2 - 2H^2O^2$, bout à 191 degrés..................................	89° : 2 = 44°,5

3°. Dans la troisième série, formée par l'union de 1 équivalent de glycérine et de 3 équivalents d'un acide monobasique ou corps analogue avec séparation de 6 équivalents d'eau, la différence entre le point d'ébullition d'un corps de cette série et le point d'ébullition du composé correspondant formé par 2 équivalents du même acide est la même que celle qui existe entre le point d'ébullition de l'alcool et le point d'ébullition de l'éther formé par le même acide. Ce cas rentre dans le premier.

On peut dire encore que la différence qui existe entre le point d'ébullition du composé formé par 3 équivalents d'acide et le point d'ébullition du corps oxygéné est triple de la différence qui existe entre le point d'ébullition de l'alcool et le point d'ébullition de l'éther formé par le même acide :

$$E - e = 3(F - f) \pm \alpha.$$

Voici divers exemples :

	Différences.
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés............. L'éther bromhydrique, $C^4H^6O^2 + HBr - H^2O^2$, bout à 41 degrés..........................	37°
La dibromhydrine, $C^6H^8O^6 + 2HBr - 2H^2O^2$, bout à 219 degrés.............................. La tribromhydrine, $C^6H^8O^6 + 3HBr - 3H^2O^2$, bout vers 180 degrés..........................	39°

Ou bien encore :

La glycérine, $C^6H^8O^6$, bout vers 280 degrés..... La tribromhydrine, $C^6H^8O^6 + 3HBr - 3H^2O^2$, bout vers 180 degrés.......................	100° : 3 = 33°,3

	Différences
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés.............	15°,5
L'éther allyléthylique, $C^4H^6O^2 + C^6H^6O^2 - H^2O^2$, bout à 62°,5..................................	
La glycérine, $C^6H^8O^6$, bout vers 280 degrés......	48° : 3 = 16°
La triallyline, $C^6H^8O^6 + 3\,C^6H^6O^2 - 3\,H^2O^2$, bout à 232 degrés..............................	

A mesure que l'on s'éloigne du point de départ, les calculs sont fondés sur une chaîne plus longue de prévisions approximatives; aussi deviennent-ils plus incertains, et cela d'autant plus que l'état moléculaire des composés formés par plusieurs équivalents d'acide s'écarte davantage de celui des composés générateurs. Aussi la règle précédente, étendue à la troisième série, est loin de conduire à des prévisions aussi exactes que dans les premières.

Voici encore quelques exemples de l'application à d'autres cas des généralités indiquées à l'occasion des dérivés alcooliques.

4°. Entre deux corps qui diffèrent par 2 équivalents d'eau, la différence des points d'ébullition est égale à 100 ou 110 degrés environ. Exemples :

	Différences
La glycérine, $C^6H^8O^6$, bout vers 280 degrés.....	225° : 2
L'acroléine, $C^6H^4O^2$, bout vers 55 degrés........	= 112°,5
La monobromhydrine, $C^6H^7BrO^4$ (point calculé), bout vers 243 degrés........................	105°
L'épibromhydrine, $C^6H^5BrO^2$, bout à 138 degrés.	
La monochlorhydrine, $C^6H^7ClO^4$, bout à 227 degrés....................................	102°
L'épichlorhydrine, $C^6H^5ClO^2$, bout vers 125 degrés.	

5°. La fixation de HCl élève le point d'ébullition de 53 degrés environ (dichlorhydrine-épichlorhydrine); celle de HBr l'élève de 81 degrés environ (dibromhydrine-épibromhydrine), etc.

9. Des considérations de même ordre s'appliqueront sans doute au calcul approximatif de plusieurs autres propriétés physiques des corps gras neutres, telles que leur chaleur spécifique, leur chaleur de combustion, leur indice de réfraction, etc., mais les données expérimentales nécessaires pour effectuer ces calculs n'ont pas encore été déterminées.

Quoi qu'il en soit, les vérifications relatives aux points d'ébullition et aux densités suffisent pour établir que les corps gras neutres, aussi bien que les éthers, sont formés en général sous l'influence d'affinités faibles et peu propres à exercer une perturbation profonde dans l'état des corps générateurs. Cette conclusion est d'autant plus frappante, que l'on serait conduit de prime abord à une opinion tout à fait opposée, si l'on se bornait à comparer les apparences des corps gras neutres et celles de la glycérine.

SECTION IV.

SYNTHÈSE DES CORPS GRAS NEUTRES. — COMBINAISONS DE LA GLYCÉRINE AVEC LES ACIDES GRAS PROPREMENT DITS.

§ 1.

STÉARINES.

L'acide stéarique forme avec la glycérine trois combinaisons neutres : la monostéarine, la distéarine et la tristéarine. Cette dernière est identique avec la stéarine naturelle.

I. *Monostéarine :*

$$C^{42}H^{42}O^{8} = C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - H^{2}O^{2}.$$

1. La monostéarine s'obtient en chauffant à 200 degrés pendant trente-six heures, dans un tube fermé à la lampe, parties égales de glycérine et d'acide stéarique. Après refroidissement, on ouvre le tube, dans lequel aucun gaz ne s'est développé, et l'on sépare la couche solide qui surnage l'excès de glycérine. Cette couche solide renferme le composé neutre et l'excès d'acide gras non combiné.

On l'introduit dans un ballon ; on la fond, on y ajoute un peu d'éther, puis de la chaux éteinte, et on maintient le tout à 100 degrés pendant un quart d'heure. L'excès d'acide stéarique s'unit complétement à la chaux dans ces conditions, tandis que la stéarine est respectée. Cela fait, on épuise par l'éther bouillant, et l'on évapore ce dissolvant, ce qui fournit la monostéarine.

La monostéarine, ou un composé analogue, se forme encore

en abandonnant à la température ordinaire, pendant trois mois, dans un tube scellé, un mélange de glycérine et d'acide stéarique ; mais dans ces conditions, la proportion de matière neutre qui prend naissance est extrêmement faible.

2. La monostéarine est une substance neutre vis-à-vis du tournesol dissous dans l'alcool bouillant. Elle est blanche, très-peu soluble dans l'éther froid ; elle cristallise en très-petites aiguilles biréfringentes, lesquelles se groupent d'ordinaire en grains arrondis.

L'analyse de ce corps conduit à la formule $C^{42}H^{42}O^{8}$.

La monostéarine fond à 61 degrés et se solidifie à 60, en formant une masse dure et cassante semblable à de la cire. Ces points de fusion et de solidification sont les mêmes pour le premier dépôt formé dans la solution éthérée, pour le deuxième dépôt, et aussi pour la matière contenue dans les eaux mères de ce second dépôt, identité qui atteste l'homogénéité de la substance.

3. La monostéarine distille dans le vide barométrique sans s'altérer ; mais cette expérience exige de grandes précautions. Chauffée à l'air libre dans un tube fermé par un bout, elle se décompose avec production d'acroléine. Sur une lame de platine, elle commence par se volatiliser en partie, puis elle jaunit peu à peu, prend feu et brûle avec une flamme blanche très-éclairante. Elle laisse ainsi un charbon qui brûle aisément et sans résidu.

4. Traitée par l'oxyde de plomb à 100 degrés, elle se saponifie en quelques heures, et reforme de la glycérine et de l'acide stéarique, fusible à 70 degrés. Le poids de la glycérine reproduite monte presque au quart du poids de la monostéarine. La formule indique 26 pour 100.

Cette détermination présentant quelques difficultés en raison de la volatilité de la glycérine, on croit devoir indiquer par quelle voie on a pu y arriver. La monostéarine a été introduite dans un tube avec de l'oxyde de plomb et de l'eau mêlée d'alcool ; ce tube a été fermé à la lampe, puis maintenu à 100 degrés, jusqu'à ce que la stéarine cessât de cristalliser dans l'alcool du tube par le fait du refroidissement. Puis on a ouvert la pointe du tube, décanté la couche aqueuse, divisé et lavé l'oxyde de plomb et réuni les eaux de lavage à la couche

aqueuse. Le tout a été évaporé dans le vide à la température ordinaire, et la glycérine pesée. Elle retenait un peu d'oxyde de plomb qui a été précipité par l'hydrogène sulfuré, pesé et déduit.

5. Maintenue pendant cent six heures à 100 degrés dans un tube scellé, avec le contact de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse concentrée, la monostéarine se dédouble presque entièrement en glycérine, qui se retrouve dans les eaux mères (1), et en acide stéarique. Cet acide fond, sans autre purification, à 69 degrés; traité par la chaux et l'éther, il laisse une trace presque insensible de matière chlorurée, neutre et liquide, laquelle est probablement formée par la stéarochlorhydrine. Ce dernier corps résulterait d'une double décomposition, d'ailleurs très-accessoire, entre l'acide chlorhydrique et la monostéarine. Le phénomène dominant, c'est l'action catalytique que l'acide chlorhydrique exerce par sa seule présence sur le corps gras dont il détermine le dédoublement.

L'acide acétique mêlé d'alcool ne décompose point la monostéarine à 100 degrés, même au bout de vingt-six heures de réaction.

II. *Distéarine :*

$$C^{78}H^{78}O^{12} = 2C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - H^{2}O^{2}.$$

1. La distéarine s'obtient :

1°. En chauffant à 260 degrés, pendant trois heures, 1 partie de monostéarine et 3 parties d'acide stéarique;

2°. En chauffant à 200 degrés, pendant vingt-deux heures, la stéarine naturelle avec un excès de glycérine;

3°. En maintenant à 100 degrés, pendant cent quatorze heures, un mélange de parties égales de glycérine et d'acide stéarique;

4°. En chauffant ce mélange à 275 degrés pendant sept heures.

On voit que les conditions de sa formation sont beaucoup plus diverses que celles de la monostéarine.

Dans tous les cas, on purifie le produit par la chaux et l'é-

(1) Sur les caractères propres à démontrer la régénération de la glycérine dans ces conditions, voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 225.

thier, comme il a été dit plus haut. On a surtout étudié la distéarine préparée par le premier procédé.

2. C'est une matière neutre, blanche, qui cristallise sous le microscope en lamelles obliques, aplaties, biréfringentes. Sa solution éthérée, abandonnée à une évaporation spontanée extrêmement lente, fournit de belles aiguilles microscopiques semblables à la mannite.

Les analyses de la distéarine préparée dans les diverses conditions qui viennent d'être signalées conduisent à la formule $C^{78}H^{78}O^{12}$.

La distéarine préparée par le premier procédé fond à 58 degrés et se solidifie à 55 degrés, en formant une masse dure et cassante, semblable à de la cire. Le premier et le deuxième dépôt formés dans sa solution éthérée ont les mêmes points de fusion, ce qui atteste l'homogénéité de la substance. Ces points sont sensiblement les mêmes pour la distéarine préparée par le deuxième et par le quatrième procédé. On n'a pas déterminé le point de fusion de celle que fournit la troisième méthode.

3. Chauffée dans un tube, la distéarine donne de l'acroléine. A l'air libre, elle brûle sans résidu avec une flamme blanche très-éclairante.

4. Traitée par l'oxyde de plomb à 100 degrés, elle reforme de la glycérine et de l'acide stéarique fusible à 70 degrés.

III. *Tristéarine*.

$$C^{114}H^{110}O^{12} = 3C^{36}H^{36}O^4 + C^6H^8O^6 - 3H^2O^2.$$

1. La tristéarine s'obtient en chauffant la monostéarine à 270 degrés pendant trois heures, dans un tube scellé, avec quinze ou vingt fois son poids d'acide stéarique. Il y a élimination d'eau qui se condense à la partie supérieure du tube. La combinaison ne se produit pas par simple fusion; elle exige le concours du temps. Ce corps, purifié par la chaux et l'éther, comme les autres stéarines, est neutre et semblable à la stéarine naturelle.

L'analyse de la tristéarine conduit à la formule, $C^{114}H^{110}O^{12}$.

2. La tristéarine fond à 71 degrés et se solidifie à 55 degrés (1).

(1) HEINTZ, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCII, p. 300; 1854.

3. Saponifiée, elle a fourni 95,5 centièmes d'acide stéarique et 10,2 centièmes de glycérine, nombres correspondants avec sa formule.

IV. *Sur l'identité de la stéarine naturelle avec la tristéarine artificielle.*

1. L'acide stéarique, uni à la glycérine, constitue la stéarine, c'est-à-dire l'un des principes immédiats des graisses des animaux. Jusqu'à quel point la stéarine naturelle peut-elle être assimilée aux stéarines artificielles que l'on vient de décrire?

Pour répondre à cette question, il est nécessaire de rappeler les propriétés physiques et chimiques de la première.

2. Les propriétés physiques sont les mêmes, car la stéarine naturelle (1) est une matière cristalline, très-peu soluble dans l'éther froid, fusible aux environs de 60 degrés, se solidifiant après fusion en une masse dure et cassante, semblable à de la cire. Elle peut être distillée sans décomposition dans le vide barométrique, mais non à l'air libre. Ce sont là précisément les phénomènes observés dans l'étude des stéarines artificielles.

3. Les propriétés les plus importantes, les propriétés chimiques coïncident également. En effet, la stéarine naturelle est neutre comme les stéarines artificielles; elle est de même résoluble, par une saponification prolongée, en acide stéarique et en glycérine; elle résiste de même, sans changer de composition (2), à une action de quelques minutes exercée à 100 degrés par la chaux éteinte; elle ne s'unit pas plus à cet alcali dans ces conditions que les stéarines artificielles. Elle est également décomposée par l'acide chlorhydrique et l'eau, au bout de cent six heures de contact à 100 degrés, en glycérine et en acide gras, avec production d'une trace de stéarochlorhydrine. L'alcool et l'acide chlorhydrique la résolvent en éther stéarique et en glycérine, au bout de cent deux heures d'action à 100 degrés; tandis que l'alcool mêlé d'acide acétique ne la décompose pas après cent six heures de contact à 100 degrés. Ce

(1) CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras*, p. 178.

(2) *Voir* les analyses qui prouvent ce fait dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 231.

dernier mélange n'agit pas davantage sur les stéarines artificielles. Son action fournit d'ailleurs un caractère distinctif de quelque intérêt, car un tel mélange dédouble les palmitines dans les mêmes conditions, comme on le verra plus loin.

Ainsi, les actions décomposantes exercées vis-à-vis des stéarines, soit artificielles, soit naturelles, donnent naissance aux mêmes produits, s'exercent de la même manière, s'arrêtent aux mêmes limites. Dans ces substances, quelle qu'en soit l'origine, la glycérine est donc unie à l'acide stéarique par une affinité tout à fait du même ordre. Ajoutons, comme une preuve plus directe encore, que la stéarine naturelle, chauffée à 200 degrés avec la glycérine, produit de la distéarine.

4. Enfin la composition de la stéarine naturelle (1), soit au point de vue des quantités relatives de carbone, d'hydrogène et d'oxygène qu'elle renferme, soit au point de vue des proportions de glycérine et d'acide gras qu'elle peut fournir en se saponifiant, se confond, dans les limites de l'expérience, avec la composition de la tristéarine artificielle.

Seulement il importe de remarquer que la tristéarine naturelle n'a jamais pu être isolée dans un état de pureté parfaite; jamais on n'a obtenu une stéarine fournissant par saponification de la glycérine et de l'acide stéarique pur, fusible immédiatement à 70 degrés. L'action des dissolvants sur la stéarine (2) paraît s'arrêter à une certaine limite, soit que les matières grasses se trouvent dans un état de combinaison réelle et définie, soit que l'affinité réciproque des corps mélangés finisse par s'opposer complétement à une séparation ultérieure par les dissolvants.

Malgré cette réserve, on croit pouvoir admettre que la stéarine naturelle et la tristéarine artificielle, amenées à un état de pureté comparable, doivent être regardées comme identiques (3).

---

(1) *Voir* les résultats numériques de MM. Chevreul, Braconnot, Lecanu, Pelouze et Liebig, Heintz, Duffy, Berthelot, etc., *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 230.

(2) M. Duffy a fait cristalliser trente-deux fois la stéarine dans l'éther.

(3) La constitution de la stéarine naturelle a été souvent controversée. On reviendra, à l'occasion de la triacétine, sur les opinions émises à ce sujet, ainsi que sur la formule adoptée ici.

§ 2.

MARGARINES.

Entre l'acide margarique (de la graisse humaine) et la glycérine, on a préparé deux combinaisons neutres, la monomargarine et la trimargarine; cette dernière n'a pu être obtenue complétement pure. Dans cet état, elle serait sans doute identique avec la margarine naturelle.

1. *Monomargarine* :

$$C^{40}H^{40}O^8 = C^{34}H^{34}O^4 + C^6H^8O^6 - H^2O^2.$$

1. La monomargarine s'obtient en chauffant un mélange de glycérine et d'acide margarique, soit à 200 degrés pendant vingt et une heures, soit à 100 degrés pendant cent six heures. La formation en est plus facile et plus abondante que celle d'aucune autre matière grasse solide.

Ce corps, ou un autre analogue, se produit même à la température ordinaire, sous l'influence d'un contact prolongé pendant trois mois; mais dans ces conditions il ne prend naissance qu'en très-petite quantité. On a opéré ce contact simultanément de deux façons distinctes, en opérant d'un côté à la lumière diffuse, et d'un autre côté dans un lieu exposé de toutes parts aux rayons solaires; la proportion de monomargarine formée dans les deux cas a été très-faible et comparable.

Quel que soit le procédé employé pour former la monomargarine, on la purifie par la chaux et l'éther avec les précautions indiquées à l'occasion de la monostéarine.

2. La monomargarine est neutre, blanche, peu soluble dans l'éther froid; elle y cristallise sous le microscope en prismes plats et courts, biréfringents, souvent groupés autour d'un centre commun. Si l'évaporation de sa solution alcoolique ou éthérée est trop rapide, elle se dépose en petits grains arrondis.

L'analyse de la monomargarine conduit à la formule $C^{40}H^{40}O^8$.

On remarquera que la monomargarine, l'acide caprique, $C^{20}H^{20}O^4$, et l'aldéhyde valérique, $C^{10}H^{10}O^2$, ont une composition équivalente.

3. La monomargarine fond à 56 degrés et se solidifie à

49 degrés. Ces points sont les mêmes pour le premier et pour le deuxième dépôt obtenus dans la solution éthérée de la matière formée à 200 degrés, et aussi pour la matière formée à 100 degrés.

Avant de les déterminer, on a eu soin de maintenir pendant quelque temps la substance grasse en fusion, de la laisser refroidir à la température ordinaire et de l'abandonner à elle-même durant plusieurs heures. Ces précautions sont nécessaires pour l'amener à un état moléculaire toujours identique à lui-même et comparable avec celui des autres corps gras neutres. Cela fait, la matière était placée dans la pointe fermée d'un tube capillaire plongé dans un bain d'eau, puis elle était portée successivement à diverses températures de plus en plus élevées et que l'on maintenait fixes pendant un certain temps, dès qu'on les avait atteintes.

Si l'on insiste sur ces détails, c'est parce que le point de fusion des matières grasses en général, et des margarines en particulier, ne saurait être comparable que si l'on opère dans des conditions définies. En effet, le point de fusion d'une matière grasse dépend de son état cristallin ou fondu, de la température à laquelle elle vient d'être maintenue, et même de celle à laquelle elle vient de se solidifier, ainsi que du temps qui s'est écoulé depuis la fusion ou la solidification. La forme et la nature du vase exercent également une certaine influence. Enfin le contact de l'eau avec la matière grasse dans le tube capillaire paraît élever un peu son point de fusion, fait déjà signalé pour l'éthal.

Ces variations, presque insensibles avec la monostéarine, sont extrêmement marquées avec la monomargarine. Si on la prépare soit à 200 degrés, soit à 100 degrés, et si l'on prend ses cristaux formés dans une solution éthérée, et séchés dans le vide, cette matière fond seulement à 62 degrés et conserve quelque temps ce point de fusion, malgré des fusions répétées, pourvu qu'on n'élève pas la température beaucoup au-dessus de ce terme.

Fondue au préalable à une haute température, puis abandonnée pendant quelques heures à la température ordinaire, elle fond à 56 degrés et se solidifie à 49, comme on l'a dit plus haut. Si, au lieu de refroidir le tube jusqu'à la température ordinaire avant de déterminer de nouveau le point de fusion, on

réchauffe l'eau du bain-marie dès que la matière s'est solidifiée, il arrive souvent qu'elle fond de nouveau en un liquide transparent, dès 52 ou 53 degrés. Mais alors, si on la maintient pendant longtemps à la température même à laquelle elle vient de se liquéfier, elle finit par cristalliser spontanément et par reprendre son point de fusion normal. Ce point doit être défini par la liquéfaction complète. Avant d'y arriver, la matière grasse neutre se ramollit par degrés, sans devenir transparente, et éprouve la fusion pâteuse (1).

4. Soumise à l'action de la chaleur, la monomargarine se comporte exactement comme la monostéarine : elle distille dans le vide barométrique; dans un tube elle fournit de l'acroléine; sur une lame de platine elle s'évapore et brûle sans résidu.

5. Traitée par l'oxyde de plomb à 100 degrés, elle régénère la glycérine et l'acide margarique fusible à 60 degrés.

6. Maintenue pendant cent six heures à 100 degrés en contact avec l'alcool mêlé d'acide acétique, la monomargarine est décomposée incomplétement. Il se forme de l'éther margarique et de la glycérine. Cette propriété n'appartient pas aux stéarines, comme il a été dit plus haut; les oléines ne la possèdent pas davantage, mais on la retrouve dans les palmitines.

II. *Trimargarine*.

$$C^{108}H^{104}O^{12} = 3C^{34}H^{34}O^4 + C^6H^8O^6 - 3H^2O^2.$$

1. La trimargarine paraît se former en chauffant à 270 degrés, pendant quelques heures, la monomargarine avec un excès d'acide margarique. Mais elle n'a pu être obtenue dans un état de pureté parfaite.

Ce corps fond à 60 degrés, et se solidifie à 52 degrés.

2. Saponifié par l'oxyde de plomb, il régénère de la glycérine et de l'acide margarique fusible à 60 degrés.

3. On remarquera que les stéarines préparées avec un acide fusible à 70 degrés reproduisent par saponification un acide fusible à 70 degrés, tandis que les margarines préparées avec

(1) Sur les variations de densité qui accompagnent les variations du point de fusion des corps gras et sur diverses autres particularités relatives au même phénomène, voir DUFFY, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXIV, p. 291; 1852.

un acide fusible à 60 degrés reproduisent par saponification un acide fusible à 60 degrés. Ceci confirme l'existence des acides stéarique et margarique comme corps distincts et permanents. On a soumis ces deux acides à une épreuve d'un autre genre, en les maintenant entre 300 et 330 degrés pendant plusieurs heures dans des tubes scellés. Cette opération n'a donné lieu ni au dégagement d'un gaz, ni à la séparation de l'eau. De plus, les acides ont conservé exactement leur aspect cristallin et leurs points de fusion respectifs à 60 et 70 degrés. Ce résultat confirme le précédent.

III. *Sur l'identité de la margarine naturelle avec les margarines artificielles.*

1. L'acide margarique, uni à la glycérine, constitue la margarine, l'un des principes immédiats des graisses des animaux (1).

2. La margarine naturelle jouit de propriétés physiques analogues aux margarines artificielles; elle présente particulièrement les divers phénomènes relatifs à la fusion de ces corps.

3. Elle est, de même, neutre et résoluble par l'action des alcalis en acides margarique et glycérine, ce qui est son caractère essentiel.

Elle n'a jamais été obtenue dans un état de pureté parfaite. Ainsi, par exemple, la margarine d'homme, fusible à 49 degrés, a fourni un acide fusible à 51 degrés, au lieu de 60 degrés.

Mais d'après les propriétés et les réactions de ce corps, ainsi que d'après les déterminations relatives à sa saponification, il paraît identique avec la trimargarine, pourvu que ces deux corps soient regardés comme amenés à un état de pureté comparable.

§ 3.

PALMITINES.

L'acide palmitique (2) forme avec la glycérine trois combinaisons neutres analogues à celles que produit l'acide stéarique, et obtenues dans les mêmes conditions : la monopalmi-

(1) CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras*, p. 183.

(2) A l'origine, l'acide palmitique avait été confondu avec l'acide margarique. Plus tard on a cru nécessaire de les distinguer; mais, d'après les recherches récentes et les analyses de M. HEINTZ, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXIV,

tine, la dipalmitine et la tripalmitine. Cette dernière est identique avec la palmitine naturelle.

I. *Monopalmitine.*

$$C^{38}H^{36}O^{8} = C^{32}H^{32}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - H^{2}O^{2}.$$

1. La monopalmitine s'obtient en chauffant à 200 degrés, pendant vingt-quatre heures, un mélange de glycérine et d'acide palmitique. On la purifie par la chaux et l'éther comme les stéarines. Dès la température ordinaire, il se forme des traces de monopalmitine ou d'un corps analogue.

2. La monopalmitine est une matière neutre et blanche; elle cristallise dans l'éther en aiguilles et en prismes microscopiques, généralement assez courts, biréfringents, groupés autour d'un centre commun, et assez semblables à la monomargarine. Après fusion, elle présente l'aspect de la cire.

L'analyse de la monopalmitine conduit à la formule $C^{38}H^{38}O^{8}$.

La monopalmitine fond à 58 degrés et se solidifie à 45 degrés; cristallisée et séchée dans le vide, elle peut ne fondre qu'à 61 degrés. Elle présente, dans son point de fusion, les mêmes particularités que la monomargarine, mais à un degré peut-être moins marqué.

3. Soumise à l'action de la chaleur, elle se comporte de même (volatilité dans le vide barométrique; à l'air et dans un tube, formation d'acroléine; sur une lame de platine, combustion sans résidu).

4. Traitée par l'oxyde de plomb à 100 degrés, elle régénère de la glycérine et de l'acide palmitique fusible à 61 degrés.

5. Maintenue pendant cent six heures à 100 degrés, avec de

---

p. 303; 1852, l'acide margarique convenablement purifié serait identique avec l'acide palmitique. Toutefois la composition de ces acides et celle de leurs sels est tellement voisine, que l'analyse ne suffit point pour démontrer cette identité. Il serait nécessaire de l'établir avec précision par des déterminations numériques et variées de propriétés physiques délicates; il faudrait prouver, par exemple, que la solubilité dans l'alcool de plusieurs sels convenablement choisis de ces deux acides est constante et identique pour les deux acides gras. Si ces épreuves démontraient leur identité, un seul nom devrait être conservé, celui de l'acide margarique, le plus ancien et le mieux connu. En attendant que ce point soit mis hors de doute, on a conservé dans cet ouvrage les deux acides comme distincts.

§ 4.

ARACHINES.

L'acide arachique forme avec la glycérine trois combinaisons neutres semblables aux stéarines : la monarachine, la diarachine et la triarachine. Cette dernière est identique avec l'arachine naturelle, principe cristallisable de l'huile d'arachide.

I. *Monarachine* :

$$C^{46}H^{46}O^{8} = C^{40}H^{40}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - H^{2}O^{2}.$$

1. La monarachine s'obtient en chauffant l'acide arachique avec la glycérine pendant huit heures à 180 degrés. Cette température ne doit pas être dépassée. On isole la monarachine et on la purifie par la chaux et l'éther.

2. C'est une matière neutre, blanche, presque insoluble dans l'éther froid, peu soluble dans l'éther bouillant, d'où elle se dépose en fines granulations. Fondue, elle présente l'aspect de la cire.

Son analyse conduit à la formule $C^{46}H^{46}O^{8}$.

II. *Diarachine* :

$$C^{86}H^{86}O^{12} = 2C^{40}H^{40}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - H^{2}O^{2}.$$

1. La diarachine s'obtient :

1°. En chauffant la monarachine et l'acide arachique avec une trace d'eau entre 200 et 230 degrés, pendant huit heures;

2°. En chauffant la glycérine et l'acide arachique entre 200 et 230 degrés pendant six heures (1).

On l'extrait par la chaux et l'éther.

2. C'est une matière neutre, blanche, presque insoluble dans l'éther froid, très-peu soluble dans l'éther chaud : elle se sépare de ce menstrue sous forme de grains excessivement fins, dont la nature cristalline n'est pas évidente, même avec le con-

(1) Sur l'analyse des produits bruts de cette réaction, c'est-à-dire d'un mélange d'acide gras libre et de matière grasse neutre, voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 359; 1856.

Ce composé, désigné à l'origine sous le nom de margarine, se trouve dans l'huile d'olive, dans l'huile de palme et dans diverses huiles végétales. Extrait de l'huile de palme, il se présente (1) comme un principe d'une pureté absolue, c'est-à-dire comme reproduisant par saponification la glycérine et l'acide palmitique pur.

2. Les propriétés physiques de la palmitine naturelle : fusion, aspect cristallin, faible solubilité dans l'éther froid, et surtout points de fusion (61°,5) (2) et de solidification (45°,5), sont les mêmes que celles de la tripalmitine artificielle.

3. Les propriétés chimiques du principe naturel coïncident également avec celles des palmitines artificielles. C'est de même un corps neutre, résoluble par une saponification prolongée en glycérine et acide palmitique pur, fusible à 61 degrés. Elle résiste aussi à une action de quelques minutes exercée à 100 degrés par la chaux éteinte; dans ces conditions, elle ne s'unit pas plus à cet alcali que les palmitines artificielles. Elle est de même décomposée à 100 degrés, au bout de cent six heures de contact, par l'acide acétique mêlé d'alcool, et elle régénère de la glycérine. Cette dernière réaction distingue les palmitines des stéarines plus stables.

D'après ces faits, les palmitines, soit naturelles, soit artificielles, jouissent des mêmes propriétés, se décomposent de la même manière, et résistent aux mêmes agents; dans ces divers corps la glycérine est donc unie à l'acide palmitique par une affinité toute pareille.

4. Enfin la composition de la palmitine naturelle répond précisément à celle de la tripalmitine.

Ces deux corps peuvent donc être regardés comme identiques.

---

(1) Pelouze et Boudet, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. VII, p. 665; 1838. — Stenhouse, cité par Liebig, *Traité de Chimie organique*, traduction française, t. II, p. 178; 1840.

(2) Duffy, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXIV, p. 297; 1853.

§ 4.

ARACHINES.

L'acide arachique forme avec la glycérine trois combinaisons neutres semblables aux stéarines : la monarachine, la diarachine et la triarachine. Cette dernière est identique avec l'arachine naturelle, principe cristallisable de l'huile d'arachide.

I. *Monarachine.*

$$C^{46}H^{46}O^8 = C^{40}H^{40}O^4 + C^6H^8O^6 - H^2O^2.$$

1. La monarachine s'obtient en chauffant l'acide arachique avec la glycérine pendant huit heures à 180 degrés. Cette température ne doit pas être dépassée. On isole la monarachine et on la purifie par la chaux et l'éther.

2. C'est une matière neutre, blanche, presque insoluble dans l'éther froid, peu soluble dans l'éther bouillant, d'où elle se dépose en fines granulations. Fondue, elle présente l'aspect de la cire.

Son analyse conduit à la formule $C^{46}H^{46}O^8$.

II. *Diarachine.*

$$C^{86}H^{86}O^{12} = 2C^{40}H^{40}O^4 + C^6H^8O^6 - H^4O^4.$$

1. La diarachine s'obtient:

1°. En chauffant la monarachine et l'acide arachique avec une trace d'eau entre 200 et 230 degrés pendant huit heures;

2°. En chauffant la glycérine et l'acide arachique entre 200 et 230 degrés pendant six heures (1).

On l'extrait par la chaux et l'éther.

2. C'est une matière neutre, blanche, presque insoluble dans l'éther froid, très-peu soluble dans l'éther chaud : elle se sépare de ce menstrue sous forme de grains excessivement fins, dont la nature cristalline n'est pas évidente, même avec le con-

(1) Sur l'analyse des produits bruts de cette réaction, c'est-à-dire d'un mélange d'acide gras libre et de matière grasse neutre, voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 359; 1856.

cours d'un très-fort grossissement. La diarachine est plus soluble dans le sulfure de carbone que dans l'éther. Ses dissolutions, abandonnées à une évaporation lente, ne fournissent pas de cristaux bien appréciables.

Son analyse conduit à la formule $C^{86} H^{86} O^{12}$.

La diarachine fond vers 75 degrés.

3. Chauffée sur une lame de platine, elle se volatilise presque entièrement. Elle brûle avec une flamme blanche et sans laisser de cendres.

4. Maintenue à 100 degrés pendant soixante et dix heures avec de la chaux éteinte, elle se saponifie complétement et régénère la glycérine et l'acide arachique.

III. *Triarachine* :

$$C^{126} H^{122} O^{12} = 3\, C^{40} H^{40} O^{4} + C^{6} H^{8} O^{6} - 3\, H^{2} O^{2}.$$

1. La triarachine s'obtient en faisant fondre la diarachine avec quinze ou vingt fois son poids d'acide arachique; on introduit le mélange parfaitement sec dans un tube, et on chauffe entre 200 et 220 degrés pendant huit ou dix heures. On extrait et on purifie la triarachine par la chaux et l'éther.

2. C'est une matière neutre, analogue aux précédentes, et de même très-peu soluble dans l'éther.

Son analyse conduit à la formule $C^{126} H^{122} O^{12}$.

§ 5.

OLÉINES.

L'acide oléique forme, avec la glycérine, trois combinaisons neutres: la monoléine, la dioléine et la trioléine. Cette dernière est identique avec l'oléine naturelle.

1. *Monoléine* :

$$C^{42} H^{40} O^{8} = C^{36} H^{34} O^{4} + C^{6} H^{8} O^{6} - H^{2} O^{2}.$$

1. La monoléine s'obtient en chauffant dans un tube scellé à 100 degrés pendant cent quatorze heures, ou mieux à 200 degrés pendant dix-huit heures, un mélange d'acide oléique et de glycérine en excès. Le tube doit être rempli, au préalable, d'acide carbonique, pour prévenir l'action de l'oxygène sur

l'acide oléique. Après refroidissement, on décante dans une éprouvette la couche supérieure, laquelle renferme l'acide et la matière neutre produite. On y ajoute un peu d'eau, puis d'éther et on agite le tout avec de la chaux éteinte, de façon à former de l'oléate de chaux. Au bout de quelques minutes, on verse dans l'éprouvette une couche d'éther froid, du noir animal, et l'on agite de nouveau. La couche d'éther qui se sépare renferme l'oléine et un peu d'oléate de chaux; elle doit être décantée, filtrée et remplacée par une nouvelle quantité d'éther. On répète trois ou quatre fois cette opération.

L'éther qui a dissous la matière neutre est placé sous la machine pneumatique, puis on fait le vide. Le refroidissement produit par l'évaporation de l'éther détermine la précipitation d'un peu d'oléate de chaux entraîné pendant l'épuisement. On le sépare par le filtre, et l'on continue d'évaporer l'éther après avoir transporté la solution dans un ballon où l'on dirige un courant d'acide carbonique pur et sec. Pour éliminer les dernières traces d'éther, il faut chauffer légèrement.

2. On obtient ainsi un liquide neutre (1), huileux, jaunâtre, inodore, d'un goût presque nul, d'une densité égale à 0,947 à 21 degrés.

L'analyse conduit à la formule $C^{42}H^{40}O^8$.

La monoléine se fige lentement entre 15 et 20 degrés, en produisant une masse molle mêlée de grains cristallins. Une fois fondue, si on la refroidit brusquement jusque vers zéro, elle se solidifie; mais elle fond de nouveau avant que la température soit remontée jusqu'à 10 degrés. A la suite d'un repos prolongé à cette dernière température, elle cristallise spontanément et reprend dès lors son point de fusion normal.

3. Soumise à l'action de la chaleur, elle peut distiller dans le vide barométrique. Chauffée à l'air libre, elle se décompose, avec production d'une odeur désagréable, et brûle en laissant un charbon difficile à détruire. Préparée par la méthode qui précède, elle laisse environ 1 pour 100 de cendres; ces cendres sont dues à un peu d'oléate de chaux dissous par l'éther.

---

(1) Pour constater cette propriété, il faut, avant d'ajouter la teinture de tournesol, faire bouillir pendant quelques instants la monoléine dissoute dans l'alcool, afin de chasser l'acide carbonique dont elle est saturée.

4. L'oxyde de plomb et l'eau, agissant sur la monoléine à la température de 100 degrés, la saponifient très-lentement et avec peine; il se produit de la glycérine et de l'oléate de plomb.

La monoléine chauffée à 100 degrés pendant cent sept heures avec un mélange d'alcool et d'acide acétique n'est pas décomposée.

5. Sous l'influence de l'air et, sans doute, de l'humidité atmosphérique, la monoléine prend, au bout de quelques semaines, une réaction acide. La trioléine, ou oléine naturelle, présente le même phénomène. On sait d'ailleurs que ce dernier corps s'oxyde dans ces conditions, en même temps qu'il s'acidifie par suite de son dédoublement.

II. *Dioléine.*

$$C^{78} H^{74} O^{12} = 2 C^{36} H^{34} O^{4} + C^{6} H^{8} O^{6} - H^{8} O^{2}.$$

1. La dioléine s'obtient :

1°. En chauffant la monoléine pendant quelques heures à 250 degrés avec cinq ou six fois son poids d'acide oléique;

2°. En chauffant l'oléine naturelle avec la glycérine à 200 degrés pendant vingt-deux heures.

On remarquera ce dernier procédé; on l'a déjà indiqué à l'occasion de la distéarine; il est très-propre à montrer l'analogie complète qui existe entre les combinaisons glycériques artificielles et les combinaisons naturelles. En effet, la dioléine peut s'obtenir en prenant pour point de départ, soit la monoléine et l'acide oléique, soit l'oléine naturelle et la glycérine. De même on peut à volonté, avec la monostéarine et l'acide stéarique, produire la distéarine et la tristéarine; ou bien avec la tristéarine naturelle et la glycérine, préparer la distéarine.

Les analyses de la dioléine conduisent à la formule $C^{78} H^{74} O^{12}$.

2. La dioléine est liquide et neutre; celle que fournit le second procédé possède une densité de 0,921 à 21 degrés; elle commence à cristalliser entre 10 et 15 degrés.

III. *Trioléine.*

$$C^{114} H^{104} O^{12} = 3 C^{36} H^{34} O^{4} + C^{6} H^{8} O^{6} - 3 H^{2} O^{2}.$$

1. La trioléine s'obtient en passant par deux phases successives. On commence par chauffer la glycérine à 200 degrés

avec son poids d'acide oléique. Après réaction, on décante la couche de matière grasse; on la mélange avec quinze ou vingt fois son poids d'acide oléique, et on chauffe de nouveau le tout à 240 degrés pendant quatre heures. On extrait la matière neutre par la chaux et l'éther; on traite la dissolution éthérée par le noir animal, on la concentre et on la mêle avec huit ou dix fois son volume d'alcool ordinaire : la trioléine se précipite. On la recueille sur un filtre, et on la dessèche dans le vide.

Les analyses conduisent à la formule $C^{114}H^{104}O^{12}$.

2. La trioléine est neutre; elle demeure liquide à 10 degrés et même au-dessous.

Chauffée dans le vide barométrique, elle peut distiller sans décomposition (1). Bien plus, la trioléine, chauffée à feu nu sous la pression atmosphérique, peut se volatiliser en partie sans altération (2).

3. La trioléine, chauffée en vase clos à 220 degrés avec de l'eau, se dédouble et forme de l'acide oléique et de la glycérine.

Traitée par l'oxyde de plomb et par l'eau à 100 degrés, la trioléine se résout lentement et difficilement en acide oléique et en glycérine.

A l'occasion de cette résistance de l'oléine à l'action de l'oxyde de plomb, on peut rappeler que l'on a proposé d'extraire l'oléine pure en traitant à froid l'huile d'olive par une lessive de soude. L'oléine, au bout de vingt-quatre heures, resterait seule non saponifiée (3).

4. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique aqueux, la trioléine peut être décomposée en glycérine et en acide oléique. Au bout de quatre-vingt-seize heures de contact à 100 degrés, l'action est très-nette, mais encore incomplète. D'un côté, on trouve de la glycérine dans les eaux mères; et d'un autre côté, en saturant les acides par la chaux et en reprenant par l'éther, on extrait une partie de l'oléine non décomposée. Les stéarines étant dédoublées complétement dans les mêmes conditions, ces faits montrent que l'oléine est plus stable que la stéarine.

5. L'acide chlorhydrique mêlé d'alcool produit, avec la trio-

(1) Chevreul, *Recherches sur les corps gras*, p. 186.

(2) *Voir* les preuves de ce fait, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 245.

(3) On cite ce procédé seulement comme réaction.

léine, une double décomposition presque complète. Il y a mise en liberté de glycérine et formation d'éther oléique. Cet éther oléique, extrait par la chaux et l'éther, retient encore des traces d'oléine indécomposée; comme on peut le démontrer en saponifiant le tout par l'oxyde de plomb; à la suite de ce traitement, on isole de la glycérine en très-petite quantité.

Au contraire, l'alcool mêlé d'acide acétique ne décompose pas à 100 degrés la trioléine, ce qui rapproche la stabilité de ce composé de celle des stéarines, et ce qui l'écarte, au contraire, des margarines et des palmitines.

6. Les réactions précédentes entre l'alcool et les oléines peuvent être renversées, pourvu que l'on change les conditions de masse relative.

Il est facile de le constater en chauffant l'éther oléique pendant deux cents heures à 100 degrés avec un mélange d'acide chlorhydrique et de glycérine, cette dernière étant employée en grand excès. L'éther oléique subit ainsi une décomposition partielle. Au bout du temps indiqué, on décante la couche huileuse qui surnage le liquide aqueux, et on la saponifie par l'oxyde de plomb; on obtient par là de la glycérine en quantité notable, ce qui indique la formation d'une oléine.

Chauffé à 100 degrés avec la glycérine pendant le même laps de temps, l'éther oléique fixe déjà des traces de glycérine, lesquelles peuvent reparaître à la suite d'une saponification. Ce fait indique que la double décomposition commence, même sans le concours de l'acide chlorhydrique (1).

IV. *Sur l'identité de l'oléine naturelle avec les oléines artificielles.*

1. L'acide oléique uni à la glycérine forme l'oléine naturelle, c'est-à-dire l'un des principes immédiats des huiles et des graisses des animaux (2).

---

(1) Les derniers caractères ne semblent pas appartenir aux stéarines. Du moins l'éther stéarique n'a produit de stéarine, à 100 degrés, ni avec la glycérine pure, ni avec la glycérine mêlée d'acide chlorhydrique. Bien que l'on ait constaté avec soin les différences d'intensité signalées ici entre les réactions des divers corps gras neutres, on regarde ces différences plutôt comme des nuances relatives que comme des caractères absolus.

(2) CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras*, p. 185.

2. L'oléine naturelle est liquide, comme la trioléine artificielle; elle peut, de même que la monoléine, être distillée dans le vide barométrique. Elle est également fort peu soluble dans l'alcool ordinaire, mais très-soluble dans l'éther.

3. Elle est, de même que les oléines artificielles, neutre et résoluble en acide oléique et glycérine; de même elle oppose à la saponification une résistance toute particulière. Elle est dédoublée par l'alcool mêlé d'acide chlorhydrique; mais elle ne l'est pas par l'alcool mêlé d'acide acétique.

D'après ces faits relatifs à l'action de la chaleur et aux actions exercées par la chaux, par l'oxyde de plomb, par l'alcool mêlé d'acide chlorhydrique ou d'acide acétique, on voit que les combinaisons de la glycérine avec l'acide oléique, soit naturelles, soit artificielles, manifestent une résistance spéciale et toute pareille vis-à-vis des agents de dédoublement.

4. La composition de l'oléine naturelle est la même que celle de la trioléine, et les poids relatifs des produits de sa saponification, à savoir l'acide oléique et la glycérine, correspondent à la même formule.

De ces résultats on croit pouvoir conclure l'identité de l'oléine naturelle avec la trioléine artificielle.

§ 6.

VALÉRINES.

L'acide valérique ou phocénique forme avec la glycérine trois combinaisons neutres : la monovalérine, la divalérine et la trivalérine. Ces combinaisons paraissent reproduire la phocénine, principe odorant de l'huile de dauphin. Elles sont moins stables que les corps gras dérivés des acides gras fixes. Le même défaut de stabilité s'observe en général dans les corps gras qui dérivent des acides gras volatils.

I. *Monovalérine :*

$$C^{16}H^{16}O^{8} = C^{10}H^{10}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - H^{2}O^{2}.$$

1. La monovalérine s'obtient en chauffant à 200 degrés pendant trois heures, dans des tubes scellés, l'acide valérique monohydraté avec un excès de glycérine. Après refroidissement on ouvre le tube, et l'on en sature le contenu avec une solu-

tion de carbonate de potasse moyennement concentrée; on change ainsi l'acide valérique resté libre en valérate de potasse. On ajoute un fragment de potasse caustique, pour compléter la saturation; puis, sans attendre trop longtemps, on agite le tout avec son volume d'éther; on décante ce menstrue, on le fait digérer sur du noir animal, on filtre, on évapore au bain-marie; enfin, pour dessécher le produit non volatil ainsi obtenu, on le place dans le vide sur un bain de sable fortement chauffé.

2. La monovalérine est un liquide neutre, huileux, doué d'une odeur propre et aromatique, d'ailleurs très-faible.

Son analyse conduit à la formule $C^{16}H^{16}O^{8}$.

On remarquera que la monovalérine, l'acide butyrique, l'éther acétique, l'aldéhyde et plusieurs autres corps présentent une composition équivalente.

La densité de la monovalérine est égale à 1,100 à 16 degrés. Elle a été trouvée la même, à peu de chose près, sur trois échantillons différents, provenant de deux acides d'origine distincte.

3. La monovalérine présente avec l'eau des phénomènes assez curieux : si à 1 volume de valérine on ajoute $\frac{1}{2}$ volume d'eau, le tout forme un mélange limpide; si à ce mélange on ajoute encore $\frac{1}{2}$ volume d'eau, la monovalérine se sépare en masse; 8 ou 10 volumes d'eau produisent la même précipitation. Agitée avec cent fois son volume d'eau, la monovalérine entre en solution, ou plutôt en émulsion.

4. Traitée par l'acide chlorhydrique et l'alcool, elle se décompose à froid dans l'espace de quelques heures, et elle donne naissance à de l'éther valérique et à de la glycérine.

II. *Divalérine* :

$$C^{26}H^{24}O^{12} = 2\,C^{10}H^{10}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - H^{2}O^{2}.$$

1. La divalérine se prépare en chauffant à 275 degrés un mélange à volumes égaux de glycérine et d'acide valérique étendu d'un peu d'eau. L'eau concourt ici à déterminer la formation d'un composé avec excès d'acide. On le purifie comme la monovalérine.

2. La divalérine est un liquide neutre, huileux; son odeur est désagréable et analogue à celle de l'huile de poisson; son goût est amer et aromatique.

L'analyse de la divalérine conduit à la formule $C^{26}H^{24}O^{12}$.

Sa densité est égale à 1,059 à 16 degrés. Refroidie à — 40 degrés, elle se fige, tout en demeurant transparente et demi-molle.

3. Voici comment elle se comporte relativement à l'eau : 1 volume de divalérine et $\frac{1}{2}$ volume d'eau ne forment pas un mélange limpide; avec 8 ou 10 volumes d'eau, il y a production d'une émulsion très-peu stable dont la divalérine se sépare en masse. L'addition graduelle d'une grande quantité d'eau n'amène pas la dissolution de ce corps.

4. Traitée par la baryte, elle se décompose et reproduit l'acide valérique. On n'a pas réussi à séparer exactement la glycérine du valérate de baryte.

5. On isole plus facilement la glycérine en traitant à froid la divalérine par l'acide chlorhydrique et l'alcool, réaction qui fournit en même temps de l'éther valérique.

En chauffant une dissolution de divalérine dans l'alcool à 100 degrés pendant soixante-trois heures, on a encore produit l'éther valérique et la glycérine (un peu amère). L'éther valérique se forme même en abandonnant au contact de l'air, à la température ordinaire, un mélange de divalérine et d'alcool. Mais dans ce mélange placé en vase clos, le même éther ne se produit qu'à l'état de traces, même au bout de trois semaines.

6. L'eau, l'acide acétique et surtout l'acide chlorhydrique aqueux, chauffés à 100 degrés pendant soixante-trois heures avec la divalérine, déterminent la régénération de l'acide valérique : régénération faible avec l'eau, mais très-avancée avec l'acide chlorhydrique.

7. L'ammoniaque change lentement la divalérine en valéramide cristallisée.

8. Les valérines, au contact de l'air, s'acidifient sensiblement au bout de quelques semaines, en prenant l'odeur de l'acide valérique. La mise en liberté de cet acide ne paraît pas due à une oxydation, car la divalérine et la monovalérine, placées dans une atmosphère d'oxygène humide pendant deux mois et demi, n'en absorbent que des quantités excessivement faibles; c'est seulement en présence du laiton en limaille que cette absorption commence à devenir notable. Elle monte alors à 2 pour 100 environ du poids des huiles.

III. *Trivalérine :*

$$C^{36}H^{32}O^{12} = 3\,C^{10}H^{10}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 3\,H^{2}O^{2}.$$

1. La trivalérine s'obtient en chauffant à 220 degrés pendant huit heures la divalérine avec huit ou dix fois son poids d'acide valérique. On la purifie comme la monovalérine.

2. C'est un liquide neutre, huileux, doué d'une odeur faible et désagréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'analyse conduit à la formule $C^{36}H^{32}O^{12}$.

3. Traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la trivalérine fournit en deux jours de l'éther valérique et de la glycérine.

IV. *Sur l'identité de la phocénine avec les valérines artificielles.*

1. L'acide valérique ou phocénique (1) uni à la glycérine, constitue la phocénine, l'un des principes immédiats des huiles de dauphin. Jusqu'à quel point la phocénine peut-elle être assimilée aux trois corps que l'on vient de décrire? C'est ce que l'on pourra juger en rappelant quels sont ses caractères.

2. La phocénine (2) est liquide et possède une odeur propre légèrement éthérée.

3. Elle est neutre et résoluble en acide phocénique et glycérine. Sa stabilité est bien plus faible que celle des stéarines et des oléines. C'est ce qui résulte des faits suivants : d'une part, il suffit de distiller sa dissolution alcoolique pour déterminer la mise en liberté d'un peu d'acide phocénique; d'autre part, on peut s'assurer que la phocénine, chauffée à 100 degrés avec l'eau pendant quarante heures, s'acidifie légèrement; chauffée dans les mêmes conditions avec l'acide chlorhydrique et l'eau, elle se décompose en acide gras et en glycérine; abandonnée pendant quelques jours à la température ordinaire avec un

---

(1) Sur l'identité de l'acide phocénique et de l'acide valérique, voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 253.

(2) CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras*, p. 190, 287, 467.

mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, elle fournit de l'éther phocénique. Ces diverses propriétés coïncident avec celles des valérines artificielles.

4. En ce qui concerne la composition, l'identification directe est impossible, car la phocénine n'a pu être séparée à l'état de pureté absolue des matières grasses neutres qui l'accompagnent dans les huiles de dauphin. Mais les expériences numériques sur lesquelles reposent les preuves de l'existence et de la constitution de la phocénine, d'après M. Chevreul (1), permettent de la comparer, jusqu'à un certain point, avec les corps qui précèdent.

Pour faire cette comparaison, on admettra, au préalable, que les acides gras fixes sont unis, dans chacune des huiles saponifiées, à la même proportion de glycérine que dans les graisses proprement dites (2); c'est par cette voie que l'on peut arriver à connaître le poids de la glycérine unie à l'acide phocénique.

Voici les résultats :

1°. L'huile de marsouin saponifiée a fourni :

82,2 pour 100 d'acides gras fixes,
16,0 » de phocénate de baryte,
14,0 » de glycérine.

D'où l'on déduit que, sur 100 parties, pour

9,6 d'acide phocénique mis en liberté, on obtient
6,4 de glycérine, ou pour
10,0 acide phocénique hydraté,
6,7 glycérine.

Traitée par l'alcool, l'huile de marsouin a fourni successivement :

2°. Une huile n° 1, dans laquelle on obtient, pour

10,0 acide phocénique hydraté,
4,4 glycérine.

(1) *Recherches sur les corps gras*, p. 287 et suivantes.

(2) D'après la moyenne de six saponifications de graisses animales, opérées par M. Chevreul, à 95,8 d'acide gras fixe mis en liberté, répondent, dans les conditions de ces expériences, 8,9 de glycérine.

3°. Une huile n° 2, dans laquelle on obtient, pour

10,0 acide phocénique,
4,4 glycérine.

4°. Une huile n° 3, dans laquelle on obtient, pour

10,0 acide phocénique,
5,1 glycérine.

5°. L'huile n° 1, traitée par l'alcool, a fourni un nouveau liquide (phocénine). Ce corps saponifié produit, sur 100 parties, pour

35,9 d'acide phocénique,
9,5 de glycérine; c'est-à-dire, pour
10,0 acide phocénique,
2,7 glycérine.

6°. L'huile du *Delphinus globiceps*, préalablement purifiée, a fourni, d'une part des acides gras, et d'autre part de la glycérine et de l'éthal; reportant l'éthal sur les acides gras fixes et l'y supposant dans le même rapport (3 parties d'acide pour 2 d'éthal) que dans la cétine qui se sépare spontanément de cette huile, on trouve, pour

10,0 acide phocénique,
5,9 glycérine.

Ces résultats montrent que la phocénine fournit des quantités de glycérine infiniment plus considérables que les combinaisons naturelles formées par les acides gras fixes. Comparons ces quantités à celles que doivent fournir les valérines artificielles.

La monovalérine doit donner, sur 100 parties, pour

57,9 d'acide valérique hydraté,
52,3 de glycérine; c'est-à-dire, pour
10,0 acide valérique,
9,0 glycérine.

La divalérine doit donner, sur 100 parties, pour

73,4 d'acide valérique,
33,1 de glycérine; c'est-à-dire, pour
10,0 acide valérique,
4,5 glycérine.

La trivalérine doit donner, sur 100 parties, pour

89,0 d'acide valérique,
26,8 de glycérine; c'est-à-dire, pour
10,0 acide valérique,
3,0 glycérine.

Les nombres que fournit l'expérience pour la phocénine sont compris sensiblement entre les deux limites relatives aux valérines artificielles. Les propriétés de la phocénine, et surtout sa résolution en acide phocénique et en glycérine, complètent le rapprochement.

La phocénine peut donc être regardée comme formée par des composés identiques avec les valérines artificielles.

§ 7.

BUTYRINES.

L'acide butyrique forme avec la glycérine trois combinaisons neutres : la monobutyrine, la dibutyrine et la tributyrine. Il paraît en outre donner naissance à une combinaison acide (1). Les butyrines neutres représentent la butyrine contenue dans le beurre.

I. *Monobutyrine :*

$$C^{14}H^{14}O^{8} = C^{8}H^{8}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - H^{2}O^{2}.$$

1. La monobutyrine s'obtient :

1°. En chauffant à 200 degrés, pendant trois heures, l'acide

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 271.

butyrique, en présence d'un excès de glycérine. La température de 200 degrés ne doit pas être dépassée.

2°. En abandonnant à la température ordinaire, pendant trois mois, soit au soleil, soit à la lumière diffuse, un mélange de glycérine et d'acide butyrique. Elle ne se forme ainsi qu'en faible proportion.

On purifie la monobutyrine en suivant la même marche que pour la monovalérine.

2. C'est un liquide neutre, huileux, odorant, d'une saveur aromatique et amère, mais sans arrière-goût désagréable. Pour peu qu'il ait le contact de l'air, il ne tarde pas à acquérir une réaction acide, d'ailleurs extrêmement faible.

L'analyse conduit à la formule $C^{14}H^{14}O^{8}$.

La densité de la monobutyrine est égale à 1,088, à 17 degrés.

Refroidie à —40 degrés, elle reste liquide et à peu près aussi fluide qu'à la température ordinaire.

3. Voici comment elle se comporte avec l'eau : Si à 8 volumes de monobutyrine on ajoute successivement 1, 2, 3 volumes d'eau, le tout forme une liqueur limpide. 2 volumes d'eau ajoutés à ce mélange le rendent très-légèrement opalin; 13 nouveaux volumes d'eau (en tout 18) produisent une émulsion opaque et homogène (1). Cette émulsion est stable, et reste totale, même après quelques heures de repos. Si l'on étend successivement d'eau le mélange opalin, de façon à mettre en présence d'un volume de monobutyrine, 5, puis 32, ou même 220 volumes d'eau, la liqueur demeure toujours à l'état d'émulsion totale, stable et opaline; 900 volumes d'eau rendent la transparence à peu près parfaite, sans qu'on puisse cependant affirmer si c'est là une solution véritable.

Ainsi, la monobutyrine peut être mélangée à l'eau et former une émulsion stable dans des proportions quelconques. Cette propriété la caractérise et permet de la distinguer rapidement des autres butyrines. Il est bon d'observer que ces expériences ne réussissent complétement que dans le cas où la monobu-

(1) D'après M. Chevreul, la butyrine naturelle présente vis-à-vis de l'alcool des phénomènes analogues : 120 parties de butyrine et 100 parties d'alcool forment une liqueur limpide; avec 20 parties de butyrine et 100 parties d'alcool, la liqueur est trouble.

tyrine a été préparée à une température inférieure, ou tout au plus égale à 200 degrés.

4. Saponifiée par l'eau de baryte, elle se réduit en glycérine et acide butyrique. Ce dernier monte à la moitié environ du poids de la monobutyrine, ce qui correspond avec la théorie.

Voici comment cette saponification a été exécutée : On a introduit dans un ballon la monobutyrine avec de l'eau de baryte en excès, on a fermé le ballon et on l'a maintenu longtemps à 100 degrés. Puis on a saturé très-exactement par l'acide sulfurique la baryte non neutralisée ; on a filtré, évaporé à sec, et repris par l'alcool absolu froid qui a dissous la glycérine. Il est resté du butyrate de baryte insoluble, cristallisable en larges écailles.

5. Traitée par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la monobutyrine se change, à froid, en éther butyrique et glycérine.

Réciproquement on obtient une butyrine en chauffant à 100 degrés, pendant cent deux heures, un mélange de glycérine, d'éther butyrique et d'acide chlorhydrique. L'opération terminée, on décante l'éther butyrique non décomposé et on l'évapore; il laisse un résidu neutre, fixe, presque inodore, complétement et facilement soluble dans l'éther; ce résidu, traité par l'alcool et l'acide chlorhydrique, se dédouble en éther butyrique et glycérine. C'est donc une butyrine. L'éther butyrique seul, chauffé à 100 degrés avec la glycérine, commence à former, dans l'espace de cent deux heures, une trace de matière neutre, fixe et soluble dans l'éther.

II. *Dibutyrine :*

$$C^{22}H^{22}O^{12} = 2C^8H^8O^4 + C^6H^8O^6 - H^2O^2.$$

1. La dibutyrine se prépare :

1°. En chauffant à 275 degrés, pendant quinze heures, un mélange de glycérine et d'acide butyrique. Toutes les fois que dans la préparation de la monobutyrine la température dépasse 220 degrés environ, il paraît y avoir formation de dibutyrine, du moins si l'on en juge par l'action émulsive de l'eau ;

2°. En chauffant à 200 degrés, pendant quelques heures, l'acide butyrique étendu d'eau avec la glycérine ;

3°. En chauffant à 200 degrés, pendant trois heures, un

mélange de 1 partie de glycérine et de 4 parties d'acide butyrique.

Le premier procédé est celui qui fournit la distéarine et la divalérine, corps de la même série. Ces composés semblent se former toutes les fois que l'action de l'acide sur la glycérine est poussée trop loin (275 degrés) ou bien reste incomplète (acides aqueux à 200 degrés, acides gras fixes à 100 degrés.)

On purifie la dibutyrine comme la monovalérine.

2. La dibutyrine est un liquide neutre, huileux, odorant, se mêlant avec l'alcool et l'éther. Exposé à l'air, elle prend bientôt une très-légère réaction acide; étendu sur les mains, elle rancit très-vite.

Son analyse conduit à la formule $C^{22}H^{20}O^{12}$.

La densité de la dibutyrine est égale à 1,082 à 17 degrés avant distillation; à 1,081 à 17 degrés après distillation. Préparée par le troisième procédé, sa densité est de 1,084.

Soumise à l'action de la chaleur, la dibutyrine se volatilise vers 320 degrés sans altération sensible, pourvu qu'on ne pousse pas la distillation jusqu'au bout; sinon, elle commence à s'acidifier et à fournir de l'acroléine.

Refroidie à — 40 degrés, elle demeure liquide, mais sa fluidité diminue.

3. Voici comment l'eau se comporte avec la dibutyrine (premier et troisième procédés) : 1 volume de dibutyrine forme, avec 1 volume d'eau, un mélange limpide; 1 volume d'eau ajouté à ce mélange précipite la dibutyrine qui se rassemble rapidement au fond du vase, surtout si l'on ajoute encore 3 volumes d'eau; 150 à 200 volumes d'eau forment une solution ou plutôt une émulsion transparente.

4. Traitée par la baryte, la dibutyrine (préparée soit par le premier, soit par le troisième procédé) se réduit en glycérine (légèrement salée) et acide butyrique. Elle fournit, dans les deux cas, les deux tiers de son poids de ce dernier acide, ce qui correspond à la théorie.

5. Traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la dibutyrine se dédouble en quelques heures en éther butyrique et en glycérine; chauffée à 100 degrés, pendant quatre-vingt-huit heures, avec de l'alcool, elle commence à subir le même

dédoublement. Il ne se manifeste pas dans le mélange de dibutyrine et d'alcool abandonné pendant trois semaines dans un vase clos, à la température ordinaire; mais il se produit au contact de l'air.

6. Sous l'influence de l'ammoniaque en solution aqueuse, la dibutyrine produit en cinq jours des cristaux de butyramide.

7. L'eau décompose à 220 degrés la dibutyrine, avec mise en liberté d'acide butyrique.

Cette action décomposante de l'eau paraît s'exercer dès la température ordinaire. En effet, les butyrines, au contact de l'atmosphère, s'acidifient très-rapidement, légèrement à la vérité. Cette acidification n'est pas due à un phénomène d'oxydation. Car la monobutyrine et la dibutyrine, mises en présence de l'oxygène humide, avec ou sans addition de laiton en limaille ou d'oxyde de plomb, n'absorbent pas de quantités sensibles d'oxygène en deux mois et demi. Il en est de même de l'éther butyrique, composé également susceptible d'une acidification spontanée.

III. *Tributyrine :*

$$C^{30}H^{26}O^{12} = 3\,C^{8}H^{8}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 3\,H^{2}O^{2}.$$

1. La tributyrine s'obtient en chauffant à 240 degrés, pendant quatre heures, la dibutyrine avec dix ou quinze fois son poids d'acide butyrique. On la purifie comme la monovalérine.

2. C'est un liquide neutre, huileux, d'une odeur analogue à celles des autres butyrines, d'un goût piquant, puis amer. Il est fort soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais insoluble dans l'eau; il a paru peu soluble dans l'alcool dilué froid.

Son analyse conduit à la formule $C^{30}H^{26}O^{12}$.

La densité de la tributyrine est égale à 1,056 à 8 degrés.

3. Traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la tributyrine fournit de l'éther butyrique et de la glycérine.

IV. *Sur l'identité de la butyrine naturelle avec les butyrines artificielles.*

1. L'acide butyrique uni à la glycérine constitue l'un des principes immédiats du beurre, la butyrine. Jusqu'à quel point la

butyrine naturelle peut-elle être assimilée aux trois corps que l'on vient de décrire?

2. La butyrine est liquide, odorante, fort soluble dans l'alcool (1).

3. Elle est neutre et résoluble en acide butyrique et glycérine, ce qui est le caractère essentiel. Sa stabilité est aussi faible que celle de la phocénine; il suffit de même de distiller sa dissolution alcoolique pour déterminer la mise en liberté d'un peu d'acide butyrique. On sait d'ailleurs avec quelle rapidité le beurre s'acidifie au contact de l'atmosphère. Ces diverses propriétés coïncident avec celles des butyrines artificielles.

4. En ce qui concerne la composition, de même que pour la phocénine, l'identification directe est impossible. Mais on peut établir jusqu'à un certain point cette comparaison en s'appuyant sur les expériences numériques faites par M. Chevreul pour démontrer l'existence et la constitution de la butyrine.

Les nombres expérimentaux indiqués à l'occasion de la phocénine, nombres relatifs au poids de la glycérine unie aux acides gras fixes, serviront de point de départ pour déterminer le poids de la glycérine unie à l'acide butyrique. On négligera d'ailleurs les acides gras volatils autres que l'acide butyrique; la proportion en est trop faible pour entrer ici en ligne de compte.

1°. Le beurre a fourni, sur 100 parties :

88,5 d'acides gras fixes,
5,0 de sels de baryte formés par les acides volatils, ou, pour abréger, de butyrate de baryte,
11,8 de glycérine.

D'où l'on déduit que sur 100 parties, pour

2,85 d'acide butyrique hydraté, il y a mise en liberté de
3,6 de glycérine, ou, pour
10,0 acide butyrique,
12,6 glycérine.

Traité par l'alcool, ce beurre a donné successivement :

---

(1) Chevreul, *Recherches sur les corps gras*, p. 192, 270.

2°. Une huile n° 1, dans laquelle on obtient, pour

10,0 acide butyrique,
6,9 glycérine.

3°. Une huile n° 2, dans laquelle on obtient, pour

10,0 acide butyrique,
6,3 glycérine.

4°. Dans une autre série d'expériences faites sur la partie liquide du beurre.

Une huile n° 1 (butyrine) a fourni, sur 100 parties,

14,8 d'acide butyrique et
5,0 de glycérine; c'est-à-dire, pour
10,0 acide butyrique,
3,4 glycérine.

5°. Une huile n° 2 a fourni, pour

10,0 acide butyrique,
4,0 glycérine.

6°. Après séparation d'une huile n° 3, le résidu a fourni, pour

10,0 acide butyrique,
3,1 glycérine.

On voit par ces nombres que la butyrine naturelle fournit des quantités relatives de glycérine beaucoup plus fortes que les combinaisons naturelles formées par les acides gras fixes.

D'ailleurs, la monobutyrine doit donner, sur 100 parties,

54,3 d'acide butyrique hydraté et
56,8 de glycérine; c'est-à-dire, pour
10,0 acide butyrique,
10,5 glycérine.

La dibutyrine doit donner, sur 100 parties,

70,4 d'acide butyrique et
36,8 de glycérine; c'est-à-dire, pour
10,0 acide butyrique,
5,2 glycérine.

La tributyrine doit donner, sur 100 parties,

87,3 d'acide butyrique et
30,5 de glycérine; c'est-à-dire, pour
10,0 acide butyrique,
3,5 glycérine.

Les nombres que fournit l'expérience pour la butyrine naturelle sont compris à peu près entre les deux limites relatives aux butyrines artificielles. Ses propriétés, et surtout sa résolution en acide butyrique et en glycérine, complètent le rapprochement. La butyrine naturelle peut donc être regardée comme formée par des composés identiques avec les butyrines artificielles.

§ 8.

ACÉTINES.

L'acide acétique forme avec la glycérine trois combinaisons neutres, la monacétine, la diacétine et la triacétine. Un composé analogue se rencontre dans l'huile de fusain.

1. *Monacétine:*

$$C^{10}H^{10}O^{8} = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - H^{2}O^{2}.$$

1. La monacétine s'obtient en chauffant à 100 degrés, pendant cent quatorze heures, un mélange à volumes égaux de glycérine et d'acide acétique cristallisable. Il s'en produit des traces, à la température ordinaire, après trois mois de contact.

En distillant un mélange d'acide sulfurique, de glycérine et d'acide acétique, on n'a pas obtenu d'acétine.

On purifie la monacétine comme la monovalérine.

2. C'est un liquide neutre, doué d'une odeur légèrement éthérée; il se mêle avec l'éther.

Son analyse conduit à la formule $C^{10}H^{10}O^{8}$.

La densité de la diacétine est égale à 1,20. Elle forme avec un $\frac{1}{2}$ volume d'eau un mélange limpide, qui se trouble par l'addition de 2 nouveaux volumes d'eau; cependant l'acétine ne se sépare pas. Malgré l'addition d'une grande quantité d'eau, l'émulsion demeure opaline.

3. Traitée par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la monacétine fournit de la glycérine et de l'éther acétique.

II. *Diacétine:*

$$C^{14}H^{12}O^{10} = 2C^4H^4O^4 + C^6H^8O^6 - 2H^2O^2.$$

1. La diacétine s'obtient dans les circonstances les plus variées; presque tous les procédés viennent aboutir à ce composé. On le forme :

1°. En chauffant l'acide acétique cristallisable avec un excès de glycérine à 200 degrés pendant trois heures : c'est la méthode qui donne d'ordinaire les combinaisons de la première série ;

2°. En chauffant l'acide acétique cristallisable avec la glycérine à 275 degrés ;

3°. En chauffant à 200 degrés la glycérine avec l'acide acétique étendu de son volume d'eau.

Ces deux procédés sont ceux qui ont fourni la divalérine, la dibutyrine et la distéarine.

4°. En chauffant à 200 degrés 1 partie de glycérine avec 4 ou 5 parties d'acide acétique. Ce procédé a déjà fourni la dibutyrine.

On purifie la diacétine comme la monovalérine.

2. La diacétine est un liquide neutre, odorant, doué d'une saveur piquante; elle est miscible avec l'éther, soluble dans la benzine, peu ou point soluble dans le sulfure de carbone.

Purifiée par distillation, elle est neutre et incolore.

Son analyse conduit à la formule $C^{14}H^{12}O^{10}$.

La diacétine distillée possède, à 16°,5, une densité égale à 1,184. Un autre échantillon, préparé à 275 degrés, et non distillé, présentait, à 13 degrés, une densité de 1,188.

Soumise à l'action ménagée de la chaleur, la diacétine bout et distille à 280 degrés, sans altération.

Refroidie à — 40 degrés, elle prend une consistance pareille à celle de l'huile d'olive sur le point de se figer.

3. La diacétine forme, avec 1 volume d'eau, un mélange limpide; 2 nouveaux volumes d'eau déterminent un louche ; 5 volumes rendent la liqueur très-opaline ; 200 volumes produisent une solution ou émulsion transparente.

4. Traitée par un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool, la diacétine forme à froid de l'éther acétique et de la glycérine.

5. Traitée par la baryte, la diacétine fournit de la glycérine et de l'acétate de baryte, séparables par l'alcool absolu froid. On a déterminé la proportion relative des produits de cette saponification. Voici comment.

Un poids connu de diacétine a été introduit dans un ballon avec un volume mesuré d'une solution titrée de baryte. Le ballon a été fermé à la lampe et chauffé au bain-marie pendant un temps suffisant. Puis, on a rouvert le ballon et déterminé le titre de la solution (1). La quantité de baryte neutralisée par le fait de la saponification répondait à 66,4 pour 100 d'acide acétique. La liqueur aqueuse a été évaporée au bain-marie; le résidu, repris par l'alcool absolu froid et lavé à plusieurs reprises avec ce liquide; l'alcool, évaporé au bain-marie, puis dans le vide, jusqu'à ce que le poids du résidu ne variât plus, a fourni la glycérine. On a pesé ce dernier corps. Comme il renfermait encore des traces d'acétate de baryte, on l'a incinéré, et on a transformé les cendres en sulfate. Le poids du sulfate de baryte trouvé, poids très-faible d'ailleurs, permet de calculer et de déduire celui de l'acétate retenu par la glycérine. En définitive on a obtenu 52,4 pour 100 de glycérine.

D'après ces résultats, 100 parties de diacétine fournissent :

Acide acétique	66,4
Glycérine	52,4
	118,8

La formule exige :

Acide acétique	68,2
Glycérine	52,3
	120,5

(1) Il est nécessaire de tenir compte de la légère réaction alcaline propre à l'acétate de baryte. Pour cela, dans une quantité d'eau égale à celle employée dans l'expérience précédente, on a dissous un poids d'acétate de baryte égal, ou à peu près, au poids produit dans la saponification, et on a déterminé la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour amener la liqueur au même degré de neutralité que la dissolution analogue. Sans cette petite correction, le poids de l'acide acétique serait évalué trop bas.

6. La diacétine, de même que l'éther acétique, devient légèrement acide au contact de l'atmosphère. Ce phénomène coïncide avec l'oxydation de l'acétine : en deux mois et demi, et dans l'obscurité, elle absorbe 1 pour 100 d'oxygène. En présence du laiton, elle absorbe, ainsi que l'éther acétique, 5 pour 100 d'oxygène dans le même laps de temps.

III. *Triacétine :*

$$C^{18}H^{14}O^{12} = 3C^4H^4O^4 + C^6H^8O^6 - 3H^2O^2.$$

1. La triacétine s'obtient en chauffant la diacétine à 250 degrés, pendant quatre heures, avec quinze ou vingt fois son poids d'acide acétique cristallisable. On la purifie comme la monovalérine.

2. C'est un liquide neutre, odorant, d'une saveur piquante et légèrement amère, volatil sans résidu, insoluble dans l'eau, et ne se mêlant pas à ce liquide, fort soluble dans l'alcool dilué.

L'analyse conduit à la formule $C^{18}H^{14}O^{12}$.

La densité de la triacétine est égale à 1,174 à 8 degrés.

3. Traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la triacétine se change en éther acétique et en glycérine.

4. Traitée par la baryte, elle fournit de la glycérine et de l'acétate de baryte.

On a pesé les produits de cette saponification, après l'avoir opérée exactement de la même manière que celle de la diacétine. On a obtenu, pour 100 parties de triacétine :

Acide acétique	80,6
Glycérine	43,1
	123,7

La formule exige :

Acide acétique	82,6
Glycérine	42,2
	124,8

IV. *Sur l'acétine naturelle.*

La présence de l'acide acétique parmi les produits de la saponification des corps gras naturels a été signalée par M. Che-

vreul (1); toutefois il n'en a rencontré que des traces. Cet acide a été retrouvé à plusieurs reprises dans l'étude des principes gras (2).

Depuis, on a étudié (3) une huile qui paraît renfermer une proportion notable d'acétine, à savoir l'huile d'*Evonymus europæus*.

§ 9.

Sur la formule de la triacétine, de la tristéarine et des corps gras naturels en général.

1. Les résultats obtenus dans l'analyse de la triacétine et dans la détermination pondérale des produits de sa saponification ont une importance extrême, car ce sont eux surtout qui ont dissipé les doutes qui régnaient sur la formule véritable des corps gras naturels, tant qu'elle n'était pas établie par des expériences synthétiques.

Aussi la discussion de ces résultats et leur comparaison avec les faits connus antérieurement n'est-elle pas sans intérêt, surtout si l'on fait observer qu'il s'agissait ici de combinaisons sans analogues, régies par les lois d'une théorie jusqu'alors inconnue, celle des alcools polyatomiques.

2. Avant ces découvertes, la détermination de la formule des corps gras naturels reposait sur les données expérimentales suivantes :

(A) Ces corps se résolvent par la saponification en acides gras et glycérine, en fixant les éléments de l'eau.

(B) La stéarine naturelle renferme, d'après les analyses de M. Duffy, qui a poussé la purification de ce corps plus loin que personne (4), C = 76,3; H = 12,1.

(C) Saponifiée, elle fournit :

1°. D'après sept déterminations faites par M. Chevreul sur les principes solides des graisses, principes dont la constitution se confond avec celle de la stéarine, au point de vue des

(1) *Recherches sur les corps gras*, p. 322.

(2) Jonas, Analyse de l'huile de foie de morue, cité dans le Rapport annuel présenté en 1843, par Berzélius; traduction française, p. 383, 386, 387.

(3) Schweizer, *Jahresb. von Liebig für* 1851, p. 444.

(4) Il l'a fait cristalliser trente-deux fois dans l'éther.

saponifications :

Acide gras.. 94,4 à 96,4. En moyenne 94,9
Glycérine.... 7,2 à 9,8. En moyenne 8,4

2°. D'après une détermination de M. Lecanu :

Acide gras	96,9
Glycérine	8,0

3°. D'après M. Duffy :

Acide gras..................	95,6
Glycérine	8,9

(D) L'oléine renferme, d'après M. Chevreul :

C........ 77,9 H........ 11,3

Saponifiée, elle a fourni (deux déterminations) :

Acide gras..................	94,5
Glycérine..................	9,4

(E) La palmitine naturelle renferme, d'après M. Stenhouse :

C........ 75,6 H........ 12,1

On ne rapportera pas les analyses de la myristine, de la laurine, etc.; elles n'ont servi de base à aucune théorie particulière, et les conclusions déduites de l'étude des corps précédents ont été étendues à tous les autres corps gras naturels, sans donner lieu à des difficultés spéciales.

3. Voici quelles sont les formules principales qui ont été proposées pour représenter les données ci-dessus.

1°. M. Lecanu propose pour la stéarine la formule

$$C^{70}H^{67}O^{5}, C^{3}H^{3}O^{2},$$

dans laquelle l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de la base dans le même rapport que dans les stéarates neutres, conformément à la formule de l'acide stéarique alors adoptée (1).

2°. MM. Pelouze et Liebig (2) préfèrent la formule

$$C^{68}H^{66}O^{5}, C^{3}H^{3}O^{2}, HO;$$

ils assimilent la stéarine à l'acide glycérisulfurique.

---

(1) DUMAS, *Traité de Chimie*, t. V, p. 64; 1835.

(2) LIEBIG, *Traité de Chimie organique*, traduction française, t. II, p. 192; 1842. PELOUZE et FREMY, *Cours de Chimie*, t. III, p. 570; 1850.

3°. M. Stenhouse attribue à la palmitine la formule

$$C^{32}H^{31}O^{3}, C^{3}H^{2}O.$$

Berzelius (1) adopte et généralise cette formule; il désigne le corps uni à l'acide palmitique, $C^{3}H^{2}O$, sous le nom d'*oxyde de lipyle*, analogue à l'oxyde d'éthyle; de plus, il reconnaît deux classes de corps gras neutres. La palmitine est le type de la première; la stéarine, qu'il représente par $C^{68}H^{66}O^{5}, C^{3}H^{2}O, HO$, le type de la seconde. Ces formules satisfont à la relation entre l'oxygène des deux éléments, acide et base.

4°. Depuis, Gmelin (2) a proposé la formule suivante : 4 équivalents d'acide, plus 1 équivalent de glycérine, moins 8 équivalents d'eau.

5°. Enfin M. Duffy a fait la remarque que 1 équivalent de stéarine, en produisant 1 équivalent d'acide, paraît perdre 2 équivalents de carbone. Il pense de plus qu'un poids donné d'acide doit renfermer plus d'oxygène et moins d'hydrogène que le poids correspondant du corps gras neutre dont il dérive (3).

4. Si l'on joint aux diverses formules proposées ci-dessus deux autres aussi simples et aussi probables, et si l'on ramène toutes ces formules à celle de l'acide stéarique, telle qu'elle est actuellement adoptée, on obtient le tableau suivant, dans lequel on a calculé la composition centésimale et le poids des produits de saponification correspondants (4) :

$$(a)\quad 2\,C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6\,HO$$
$$(b)\quad 3\,C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6\,HO$$
$$(c)\quad 4\,C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 4\,HO$$
$$(d)\quad 4\,C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6\,HO$$
$$(e)\quad 4\,C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 7\,HO$$
$$(f)\quad 4\,C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 8\,HO$$

(1) BERZELIUS, *Traité de Chimie*, traduction française, t. VI, p. 426, 441; 1850.

(2) *Handbuch der Chemie*, t. IV, p. 200, et t. V, p. 248; 1848.

(3) *Quart. Journ. of the Chem. Soc.*, t. V, p. 307, 308, 309; 1852. Ces remarques sont exactes pour le carbone, mais fausses pour l'oxygène.

(4) Les considérations qui suivent ont été appliquées, pour fixer les idées, à une formule déterminée de l'acide stéarique : mais elles doivent être regardées

Ces formules exigent :

(a)	C....	77,2	H....	12,2	acide gras	93,7	glycérine	15,2
(b)	C....	76,8	H....	12,3	»	95,7	»	10,3
(c)	C....	75,5	H....	12,4	»	95,3	»	7,7
(d)	C....	76,7	H....	12,4	»	96,8	»	7,9
(e)	C....	77,3	H....	12,4	»	97,5	»	8,0
(f)	C....	77,9	H....	12,4	»	98,3	»	8,9

Si l'on écrit la formule (a) de la manière suivante, en mettant l'acide anhydre en évidence et en divisant tous les termes par 2 :

$$C^{36}H^{35}O^{3},\ C^{3}H^{2}O,$$

on reconnaît que cette formule répond à la théorie de l'oxyde de lipyle : combinaisons analogues à la palmitine. Elle ne peut s'appliquer à la stéarine, en raison des nombres fournis par les saponifications.

La formule (d) peut être écrite de façon à répondre également à la théorie de l'oxyde de lipyle ; il suffit de mettre l'acide anhydre en évidence et de diviser tous les termes par 2 :

$$2C^{36}H^{35}O^{3},\ C^{3}H^{2}O,\ HO.$$

Cette formule ne diffère de celle de la stéarine donnée par M. Lecanu que par le symbole différent attribué à l'acide stéarique ; elle cadre assez bien avec les analyses et les saponifications, avec cette réserve cependant, à savoir qu'elle correspondait à un acide glycéristéarique, tandis que la stéarine naturelle est neutre.

La formule (c), écrite sous la forme suivante :

$$2C^{36}H^{35}O^{3},\ C^{3}H^{3}O^{2},\ HO,$$

s'accorde avec la formule de la stéarine donnée par MM. Pe-

comme indépendantes, en général, de toute formule particulière. En effet, entre la proportion d'acide stéarique unie aux bases dans les stéarates et celle qui est combinée à la glycérine dans les stéarines, il existe une relation fixe ; cette relation doit subsister, quelle que soit la formule adoptée pour l'acide stéarique.

louze et Liebig, sauf la différence du signe représentatif de l'acide stéarique; elle ne s'écarte pas des données expérimentales, à cela près qu'elle devrait répondre à un composé acide, tandis que la stéarine est neutre.

La formule (*f*) est proposée par Gmelin; si on l'écrit sous la forme suivante :

$$2\,C^{36}H^{35}O^{3},\,C^{6}H^{4}O^{2},$$

on voit qu'elle répond mieux que les précédentes à la notion de la neutralité; mais elle s'éloigne notablement des analyses et même des résultats des saponifications.

La formule (*e*) s'en écarte moins.

La formule (*b*), celle qui a été adoptée définitivement, s'accorde avec les analyses, et, dans les limites d'erreur des expériences, avec les saponifications.

Ces calculs, et ceux tout semblables que l'on pourrait faire pour l'oléine et pour la palmitine, montrent bien quelles difficultés présente la détermination exacte de la formule des corps gras naturels. Ces difficultés tiennent à deux causes : d'une part, au poids équivalent élevé des acides gras fixes, et de l'autre au nombre d'équivalents de ces acides qui peuvent entrer dans la composition des corps gras neutres naturels.

Ces causes d'incertitude ne subsistent plus si l'on étudie, au lieu des corps gras naturels, les combinaisons correspondantes produites par certains acides dont l'équivalent est beaucoup plus faible, la tributyrine, la tribenzoïcine, la triacétine par exemple.

5. Voici les données expérimentales tirées de l'étude de ces corps.

La tributyrine a fourni à l'analyse :

C......... 59,8 H......... 9,1

La tribenzoïcine a fourni :

C......... 71,9 H......... 5,4

La triacétine a fourni :

C......... 49,9 H......... 6,8

Or les formules du tableau exigeraient :

Butyrines.

(*a*)	C......	61,7	H......	8,7
(*b*)	C......	59,6	H......	8,6
(*c*)	C......	55,9	H......	8,8
(*d*)	C......	58,5	H......	8,7
(*e*)	C......	59,7	H......	8,8
(*f*)	C......	61,2	H......	8,9

Benzoïcines.

(*a*)	C......	72,4	H......	5,0
(*b*)	C......	71,3	H......	5,0
(*c*)	C......	68,4	H......	5,2
(*d*)	C......	70,7	H......	5,0
(*e*)	C......	71,9	H......	4,9
(*f*)	C......	73,2	H......	4,7

Acétines.

(*a*)	C......	53,2	H......	6,3
(*b*)	C......	49,6	H......	6,4
(*c*)	C......	44,9	H......	6,8
(*d*)	C......	47,5	H......	6,5
(*e*)	C......	49,1	H......	6,3
(*f*)	C......	50,8	H......	6,2

D'après les analyses de ces trois corps, les formules (*a*), (*c*), (*d*) (*f*) doivent être rejetées ; mais les formules

(*b*) 3 acide + 1 glycérine — 6 eau,
(*e*) 4 acide + 1 glycérine — 7 eau,

répondent à des nombres presque identiques et entre lesquels l'analyse ne pourrait décider que très-difficilement.

Au contraire, la saponification établit entre ces deux formules une différence tranchée, particulièrement si on l'exécute sur la combinaison acétique, celle dont l'acide possède l'équivalent le plus faible de tous, et qui fournit par conséquent les plus fortes quantités de glycérine.

En effet, la triacétine de la formule (*b*) doit fournir :

Acide acétique	82,6
Glycérine..................	42,2
	124,8

et la tétracétine de la formule (*e*) :

Acide acétique	89,2
Glycérine..................	34,2
	123,4

L'expérience a donné :

Acide acétique...............	80,6
Glycérine..................	43,1
	123,7

C'est-à-dire des nombres qui, dans les limites de l'expérience, s'accordent parfaitement avec la première formule.

Ce résultat est décisif. Il est d'ailleurs confirmé par l'analyse des combinaisons chlorhydriques et bromhydriques de la glycérine, telles que la trichlorhydrine, la tribromhydrine, etc., combinaisons d'autant plus importantes, que la proportion de chlore et de brome qu'elles renferment indique immédiatement celle de l'hydracide uni à la glycérine.

6. On remarquera qu'en contrôlant les résultats de l'analyse par ceux de la saponification, on détermine l'équivalent de la triacétine d'une manière rigoureuse et sans tâtonnement. La formule : 3 acide + 1 glycérine — 6 eau, ainsi obtenue sans l'intervention d'aucune hypothèse, est devenue le type de celles des corps gras naturels.

SECTION V.

COMBINAISONS DE LA GLYCÉRINE AVEC DIVERS ACIDES.

---

§ 1.

Les acides gras ne sont pas les seuls qui puissent s'unir avec la glycérine ; tous les acides, soit organiques, soit minéraux,

II. *Tribenzoïcine :*

$$C^{48}H^{20}O^{12} = 3C^{14}H^{6}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 3H^{2}O^{2}.$$

1. La tribenzoïcine s'obtient en chauffant la monobenzoïcine à 250 degrés pendant quatre heures, avec dix ou quinze fois son poids d'acide benzoïque.

Le composé est extrait à la manière ordinaire; après l'évaporation au bain-marie de l'éther qui l'a dissout, il se présente comme une substance résineuse presque solide. On le redissout dans l'éther, on traite la dissolution par le noir animal et on la place sous la machine pneumatique. On obtient ainsi des petits cristaux assemblés en houppes veloutées. On les redissout dans l'éther après compression, et l'on abandonne le tout à l'évaporation spontanée dans un flacon fermé seulement par une feuille de papier. Il se forme par là de belles aiguilles blanches, plus volumineuses que les cristaux formés par toute autre combinaison glycérique.

2. Ces aiguilles sont neutres, grasses au toucher, assez fusibles. Leur analyse conduit à la formule $C^{48}H^{20}O^{12}$.

3. Traitée par l'acide chlorhydrique et l'alcool, la tribenzoïcine donne naissance à de l'éther benzoïque.

§ 3.

NITRINES.

On n'a préparé jusqu'ici qu'une seule combinaison entre la glycérine et l'acide nitrique : c'est la trinitrine (1).

Trinitrine :

$$C^{6}H^{5}O^{3}, 3AzO^{5} = 3(AzO^{5}, HO) + C^{6}H^{8}O^{6} - 3H^{2}O^{2}.$$

1. On obtient ce corps (2) en ajoutant peu à peu de la glycérine dans un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfu-

(1) Synonyme : nitroglycérine. Ce nom est impropre, car il semble désigner un corps nitré, et non un composé nitrique; or la trinitrine est décomposable par les alcalis dans ses générateurs, avec fixation pure et simple des éléments de l'eau, à la façon des combinaisons nitriques, tandis que les corps nitrés ne jouissent pas de cette propriété.

(2) WILLIAMSON, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCII, p. 305; 1854.

3. Soumise à l'action de la chaleur, elle commence à bouillir à 320 degrés en se décomposant, et fournit de l'acroléine et de l'acide benzoïque en abondance. Il se développe en même temps une odeur agréable, analogue à celle qui se produit dans la distillation de l'huile de ricin.

4. Traitée par la potasse à chaud, la monobenzoïcine reproduit de l'acide benzoïque.

5. Traitée par l'ammoniaque, elle se change en benzamide cristallisé :

$$C^{20}H^{12}O^{8} + AzH^{3} = C^{14}H^{7}AzO^{2} + C^{6}H^{8}O^{6}.$$

6. Traitée à froid par l'alcool et par l'acide chlorhydrique, elle se change en glycérine et éther benzoïque. Ce dédoublement a même lieu en chauffant à 100 degrés, pendant quatre-vingt-huit heures, une dissolution de monobenzoïcine dans l'alcool. Une dissolution de même nature, abandonnée simplement à l'air libre, prend l'odeur de l'éther benzoïque; mais, conservée dans un vase clos, elle ne subit aucune altération.

7. Ces décompositions peuvent être renversées en changeant les conditions de masse relative. Ainsi l'éther benzoïque, chauffé à 100 degrés, pendant cent deux heures, avec l'acide chlorhydrique et la glycérine, subit une double décomposition partielle. Pour la constater, il suffit d'évaporer cet éther; il laisse un résidu fixe qui, traité par la chaux et par l'éther ordinaire, fournit une substance neutre; cette dernière, étant mise en contact pendant quelque temps avec l'alcool et l'acide chlorhydrique, se décompose et régénère de la glycérine et de l'éther benzoïque.

Ce n'est pas tout : l'éther benzoïque, chauffé à 100 degrés pendant cent deux heures avec de la glycérine pure, commence à subir la même décomposition. En effet, si on l'évapore au bain-marie après ce traitement, il laisse un résidu, très-faible d'ailleurs, mais soluble dans l'éther et apte à reproduire de la glycérine par l'action prolongée de l'alcool et de l'acide chlorhydrique.

8. La monobenzoïcine, en trois mois et demi, n'absorbe pas une quantité sensible d'oxygène, non plus que l'éther benzoïque.

Au contact de l'air, elle devient acide à la longue.

6. La diacétine, de même que l'éther acétique, devient légèrement acide au contact de l'atmosphère. Ce phénomène coïncide avec l'oxydation de l'acétine : en deux mois et demi, et dans l'obscurité, elle absorbe 1 pour 100 d'oxygène. En présence du laiton, elle absorbe, ainsi que l'éther acétique, 5 pour 100 d'oxygène dans le même laps de temps.

III. *Triacétine :*

$$C^{18}H^{14}O^{12} = 3C^4H^4O^4 + C^6H^8O^6 - 3H^2O^2.$$

1. La triacétine s'obtient en chauffant la diacétine à 250 degrés, pendant quatre heures, avec quinze ou vingt fois son poids d'acide acétique cristallisable. On la purifie comme la monovalérine.

2. C'est un liquide neutre, odorant, d'une saveur piquante et légèrement amère, volatil sans résidu, insoluble dans l'eau, et ne se mêlant pas à ce liquide, fort soluble dans l'alcool dilué.

L'analyse conduit à la formule $C^{18}H^{14}O^{12}$.

La densité de la triacétine est égale à 1,174 à 8 degrés.

3. Traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la triacétine se change en éther acétique et en glycérine.

4. Traitée par la baryte, elle fournit de la glycérine et de l'acétate de baryte.

On a pesé les produits de cette saponification, après l'avoir opérée exactement de la même manière que celle de la diacétine. On a obtenu, pour 100 parties de triacétine :

Acide acétique	80,6
Glycérine	43,1
	123,7

La formule exige :

Acide acétique	82,6
Glycérine	42,2
	124,8

IV. *Sur l'acétine naturelle.*

La présence de l'acide acétique parmi les produits de la saponification des corps gras naturels a été signalée par M. Che-

vreul (1); toutefois il n'en a rencontré que des traces. Cet acide a été retrouvé à plusieurs reprises dans l'étude des principes gras (2).

Depuis, on a étudié (3) une huile qui paraît renfermer une proportion notable d'acétine, à savoir l'huile d'*Evonymus europæus.*

§ 9.

Sur la formule de la triacétine, de la tristéarine et des corps gras naturels en général.

1. Les résultats obtenus dans l'analyse de la triacétine et dans la détermination pondérale des produits de sa saponification ont une importance extrême, car ce sont eux surtout qui ont dissipé les doutes qui régnaient sur la formule véritable des corps gras naturels, tant qu'elle n'était pas établie par des expériences synthétiques.

Aussi la discussion de ces résultats et leur comparaison avec les faits connus antérieurement n'est-elle pas sans intérêt, surtout si l'on fait observer qu'il s'agissait ici de combinaisons sans analogues, régies par les lois d'une théorie jusqu'alors inconnue, celle des alcools polyatomiques.

2. Avant ces découvertes, la détermination de la formule des corps gras naturels reposait sur les données expérimentales suivantes :

(A) Ces corps se résolvent par la saponification en acides gras et glycérine, en fixant les éléments de l'eau.

(B) La stéarine naturelle renferme, d'après les analyses de M. Duffy, qui a poussé la purification de ce corps plus loin que personne (4), $C=76,3$; $H=12,1$.

(C) Saponifiée, elle fournit :

1°. D'après sept déterminations faites par M. Chevreul sur les principes solides des graisses, principes dont la constitution se confond avec celle de la stéarine, au point de vue des

(1) *Recherches sur les corps gras*, p. 322.

(2) Jonas, Analyse de l'huile de foie de morue, cité dans le Rapport annuel présenté en 1843, par Berzélius; traduction française, p. 383, 386, 387.

(3) Schweizer, *Jahresb. von Liebig für 1851*, p. 444.

(4) Il l'a fait cristalliser trente-deux fois dans l'éther.

Or les formules du tableau exigeraient :

Butyrines.

(*a*)	C......	61,7	H......	8,7
(*b*)	C......	59,6	H......	8,6
(*c*)	C......	55,9	H......	8,8
(*d*)	C......	58,5	H......	8,7
(*e*)	C......	59,7	H......	8,8
(*f*)	C......	61,2	H......	8,9

Benzoïcines.

(*a*)	C......	72,4	H......	5,0
(*b*)	C......	71,3	H......	5,0
(*c*)	C......	68,4	H......	5,2
(*d*)	C......	70,7	H......	5,0
(*e*)	C......	71,9	H......	4,9
(*f*)	C......	73,2	H......	4,7

Acétines.

(*a*)	C......	53,2	H......	6,3
(*b*)	C......	49,6	H......	6,4
(*c*)	C......	44,9	H......	6,8
(*d*)	C......	47,5	H......	6,5
(*e*)	C......	49,1	H......	6,3
(*f*)	C......	50,8	H......	6,2

D'après les analyses de ces trois corps, les formules (*a*), (*c*), (*d*) (*f*) doivent être rejetées ; mais les formules

(*b*) 3 acide + 1 glycérine — 6 eau,
(*e*) 4 acide + 1 glycérine — 7 eau,

répondent à des nombres presque identiques et entre lesquels l'analyse ne pourrait décider que très-difficilement.

Au contraire, la saponification établit entre ces deux formules une différence tranchée, particulièrement si on l'exécute sur la combinaison acétique, celle dont l'acide possède l'équivalent le plus faible de tous, et qui fournit par conséquent les plus fortes quantités de glycérine.

En effet, la triacétine de la formule (*b*) doit fournir :

Acide acétique	82,6
Glycérine	42,2
	124,8

et la tétracétine de la formule (*e*) :

Acide acétique	89,2
Glycérine	34,2
	123,4

L'expérience a donné :

Acide acétique	80,6
Glycérine	43,1
	123,7

C'est-à-dire des nombres qui, dans les limites de l'expérience, s'accordent parfaitement avec la première formule.

Ce résultat est décisif. Il est d'ailleurs confirmé par l'analyse des combinaisons chlorhydriques et bromhydriques de la glycérine, telles que la trichlorhydrine, la tribromhydrine, etc., combinaisons d'autant plus importantes, que la proportion de chlore et de brome qu'elles renferment indique immédiatement celle de l'hydracide uni à la glycérine.

6. On remarquera qu'en contrôlant les résultats de l'analyse par ceux de la saponification, on détermine l'équivalent de la triacétine d'une manière rigoureuse et sans tâtonnement. La formule : 3 acide + 1 glycérine — 6 eau, ainsi obtenue sans l'intervention d'aucune hypothèse, est devenue le type de celles des corps gras naturels.

SECTION V.

COMBINAISONS DE LA GLYCÉRINE AVEC DIVERS ACIDES.

---

§ 1.

Les acides gras ne sont pas les seuls qui puissent s'unir avec la glycérine ; tous les acides, soit organiques, soit minéraux,

jouissent en général de la même faculté. On va indiquer
cessivement les combinaisons benzoïques, nitrique, form
par des acides monobasiques; les combinaisons sébacique, p
phorique, tartriques et sulfurique, formées par des acides b
siques (1); enfin une combinaison phosphorique, formée
un acide tribasique.

§ 2.

BENZOICINES.

On a préparé avec l'acide benzoïque deux combinaisons
tres, la monobenzoïcine et la tribenzoïcine.

I. *Monobenzoïcine.*

$$C^{20}H^{12}O^{8} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - H^{2}O^{2}.$$

1. La monobenzoïcine s'obtient en chauffant la glycé
avec l'acide benzoïque, soit entre 120 et 150 degrés pen
quarante-quatre heures, en présence d'un excès d'acide,
vers 200 degrés avec un excès de glycérine, soit à 275 de
pendant quinze ou vingt heures.

A 100 degrés, après cent quatorze heures de réaction, o
obtient seulement quelques gouttes. A la température o
naire, en trois mois, il s'en forme des traces. Dans tous les
on la purifie comme la monovalérine (2).

2. C'est une huile neutre, blonde, très-visqueuse, inoxyd
ou à peu près, d'un goût amer et aromatique, douée, sur
à chaud, d'une légère odeur balsamique, extrêmement sol
dans l'éther, dans la benzine et dans l'alcool, peu ou poin
luble dans le sulfure de carbone.

L'analyse de la monobenzoïcine conduit à la formule $C^{20}H$
La densité de la monobenzoïcine est égale à 1,228 à 16°.
Refroidie à − 40 degrés, elle forme une masse transpar
presque solide, résineuse et susceptible de s'étirer en l
fils.

(1) On a signalé encore quelques combinaisons citrique et succinique; mai
substances n'ont été ni préparées, ni surtout purifiées, dans des conditions
venables.

(2) Voir aussi t. I, p. 165.

3. Soumise à l'action de la chaleur, elle commence à bouillir à 320 degrés en se décomposant, et fournit de l'acroléine et de l'acide benzoïque en abondance. Il se développe en même temps une odeur agréable, analogue à celle qui se produit dans la distillation de l'huile de ricin.

4. Traitée par la potasse à chaud, la monobenzoïcine reproduit de l'acide benzoïque.

5. Traitée par l'ammoniaque, elle se change en benzamide cristallisé :

$$C^{20}H^{12}O^{8} + AzH^{3} = C^{14}H^{7}AzO^{2} + C^{6}H^{8}O^{6}.$$

6. Traitée à froid par l'alcool et par l'acide chlorhydrique, elle se change en glycérine et éther benzoïque. Ce dédoublement a même lieu en chauffant à 100 degrés, pendant quatre-vingt-huit heures, une dissolution de monobenzoïcine dans l'alcool. Une dissolution de même nature, abandonnée simplement à l'air libre, prend l'odeur de l'éther benzoïque; mais, conservée dans un vase clos, elle ne subit aucune altération.

7. Ces décompositions peuvent être renversées en changeant les conditions de masse relative. Ainsi l'éther benzoïque, chauffé à 100 degrés, pendant cent deux heures, avec l'acide chlorhydrique et la glycérine, subit une double décomposition partielle. Pour la constater, il suffit d'évaporer cet éther; il laisse un résidu fixe qui, traité par la chaux et par l'éther ordinaire, fournit une substance neutre; cette dernière, étant mise en contact pendant quelque temps avec l'alcool et l'acide chlorhydrique, se décompose et régénère de la glycérine et de l'éther benzoïque.

Ce n'est pas tout : l'éther benzoïque, chauffé à 100 degrés pendant cent deux heures avec de la glycérine pure, commence à subir la même décomposition. En effet, si on l'évapore au bain-marie après ce traitement, il laisse un résidu, très-faible d'ailleurs, mais soluble dans l'éther et apte à reproduire de la glycérine par l'action prolongée de l'alcool et de l'acide chlorhydrique.

8. La monobenzoïcine, en trois mois et demi, n'absorbe pas une quantité sensible d'oxygène, non plus que l'éther benzoïque.

Au contact de l'air, elle devient acide à la longue.

II. *Tribenzoïcine :*

$$C^{48}H^{20}O^{12} = 3C^{14}H^{6}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 3H^{2}O^{2}.$$

1. La tribenzoïcine s'obtient en chauffant la monobenzoïcine à 250 degrés pendant quatre heures, avec dix ou quinze fois son poids d'acide benzoïque.

Le composé est extrait à la manière ordinaire; après l'évaporation au bain-marie de l'éther qui l'a dissout, il se présente comme une substance résineuse presque solide. On le redissout dans l'éther, on traite la dissolution par le noir animal et on la place sous la machine pneumatique. On obtient ainsi des petits cristaux assemblés en houppes veloutées. On les redissout dans l'éther après compression, et l'on abandonne le tout à l'évaporation spontanée dans un flacon fermé seulement par une feuille de papier. Il se forme par là de belles aiguilles blanches, plus volumineuses que les cristaux formés par toute autre combinaison glycérique.

2. Ces aiguilles sont neutres, grasses au toucher, assez fusibles. Leur analyse conduit à la formule $C^{48}H^{20}O^{12}$.

3. Traitée par l'acide chlorhydrique et l'alcool, la tribenzoïcine donne naissance à de l'éther benzoïque.

§ 3.

NITRINES.

On n'a préparé jusqu'ici qu'une seule combinaison entre la glycérine et l'acide nitrique : c'est la trinitrine (1).

Trinitrine :

$$C^{6}H^{5}O^{3}, 3AzO^{5} = 3(AzO^{5}, HO) + C^{6}H^{8}O^{6} - 3H^{2}O^{2}.$$

1. On obtient ce corps (2) en ajoutant peu à peu de la glycérine dans un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfu-

(1) Synonyme : nitroglycérine. Ce nom est impropre, car il semble désigner un corps nitré, et non un composé nitrique; or la trinitrine est décomposable par les alcalis dans ses générateurs, avec fixation pure et simple des éléments de l'eau, à la façon des combinaisons nitriques, tandis que les corps nitrés ne jouissent pas de cette propriété.

(2) WILLIAMSON, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCII, p. 305; 1854.

rique à volumes égaux. Au bout de quelque temps de contact, on verse le tout dans une grande quantité d'eau : la trinitrine se précipite sous forme d'une huile pesante. On l'agite avec une solution alcaline étendue, puis on la sèche dans le vide.

C'est un corps huileux, doué d'une odeur faible, éthérée et aromatique ; il est presque insoluble dans l'eau, miscible avec l'alcool absolu et l'éther.

2. La chaleur le décompose avec production de vapeur nitreuse, souvent même avec détonation.

Cependant la nitrine se comporte comme une substance assez stable, toutes les fois qu'on ne la soumet pas à l'action de la chaleur.

3. Traitée par la potasse, elle ne se décompose que lentement à froid ; mais à chaud elle fixe les éléments de l'eau et régénère l'acide nitrique et la glycérine.

Elle peut être abandonnée au contact de l'eau pendant plusieurs années, sans éprouver une décomposition complète.

§ 4.

SÉBINES.

Entre l'acide sébacique, acide bibasique, et la glycérine, on n'a obtenu jusqu'ici qu'une seule combinaison : c'est le corps neutre qui répond à la première série.

Monosébine :

$$C^{32}H^{30}O^{16} = C^{20}H^{18}O^{8} + 2\,C^{6}H^{8}O^{6} - 2\,H^{2}O^{2}.$$

1. On la prépare en chauffant l'acide sébacique et la glycérine à 200 degrés. On la purifie comme la monovalérine.

La sébine ne se produit qu'en très-petite quantité.

2. C'est un corps neutre et cristallisé.

L'analyse a donné des nombres voisins de la formule indiquée.

3. Soumise à l'action de la chaleur, la sébine fournit de l'acroléine.

4. Traitée par l'oxyde de plomb, elle se résout en acide sébacique et glycérine.

L'alcool mêlé d'acide chlorhydrique la décompose à froid en éther sébique et glycérine.

§ 5.

CAMPHORINES.

Entre l'acide camphorique, acide bibasique, et la glycérine, on n'a encore obtenu qu'une seule combinaison.

La camphorine se forme à 200 degrés. Elle est neutre, visqueuse comme de la térébenthine épaissie, soluble dans l'éther, décomposable par l'oxyde de plomb en acide et en glycérine. Elle ne se produit qu'en faible proportion. Il est probable qu'elle répond à la formule

$$C^{32}H^{28}O^{16} = C^{20}H^{16}O^{8} + 2C^{6}H^{8}O^{6} - 2H^{2}O^{2}.$$

§ 6.

COMBINAISONS FORMÉES ENTRE L'ACIDE TARTRIQUE ET LA GLYCÉRINE (1).

Entre l'acide tartrique et la glycérine il existe quatre combinaisons acides, correspondantes à quatre des séries normales. Les combinaisons neutres sont encore inconnues.

I. *Acide glycérimonotartrique :*

$$C^{14}H^{12}O^{16} = C^{8}H^{6}O^{12} + C^{6}H^{8}O^{6} - H^{2}O^{2}.$$

Cet acide est monobasique.

Il s'obtient en chauffant à 100 degrés pendant quarante heures parties égales de glycérine et d'acide tartrique. Après refroidissement, on broie le mélange avec un peu d'eau et de carbonate de chaux ; ce sel change l'acide tartrique non combiné en tartrate de chaux insoluble, et forme avec l'acide glycérimonotartrique un sel de chaux soluble. On filtre. La liqueur obtenue doit être parfaitement neutre ; on y ajoute son volume d'alcool : le glycérimonotartrate de chaux se précipite, laissant en dissolution l'excès de glycérine non combinée.

(1) DESPLATS, *Comptes rendus*, t. XLIX, p. 216 ; 1859.

On lave le sel calcaire avec de l'alcool, puis on le redissout dans une petite quantité d'eau; on filtre pour séparer un peu de tartrate de chaux régénéré, et l'on reprécipite par l'alcool. On répète une troisième fois et, au besoin, une quatrième fois la même série d'opérations; finalement on dessèche dans le vide le sel calcaire.

Le sel calcaire, séché à 110 degrés, répond à la formule $C^{14}H^{11}CaO^{16}$ (1).

Le sel barytique préparé par le même procédé répond à la formule $C^{14}H^{11}BaO^{16}$.

Si l'on précipite exactement par l'acide oxalique la chaux du sel calcaire, ou par l'acide sulfurique la baryte du sel barytique, on obtient l'acide lui-même.

Les sels de magnésie, de plomb, de cuivre, de zinc et d'argent sont solubles dans l'eau et insolubles dans un mélange d'alcool et d'eau. Tous, en présence de l'eau, surtout sous l'influence des alcalis, sont décomposés plus ou moins rapidement, avec reproduction d'acide et de glycérine.

II. *Acide glycériditartrique.*

$$C^{22}H^{16}O^{26} = 2C^8H^6O^{12} + C^6H^8O^6 - 2H^2O^2.$$

Cet acide est bibasique.

On l'obtient en chauffant pendant cinquante heures, à la température de 100 degrés, parties égales de glycérine et d'acide tartrique, en présence d'une certaine quantité d'eau.

On purifie ses sels comme ceux de l'acide précédent; leurs solubilités et leurs modes de décomposition sont les mêmes.

Le sel calcaire répond à la formule .... $C^{22}H^{14}Ca^2O^{26}$

Le sel barytique répond à la formule .... $C^{22}H^{14}Ba^2O^{26}$

III. *Acide épiglycériditartrique.*

$$C^{22}H^{14}O^{24} = 2C^8H^6O^{12} + C^6H^8O^6 - 3H^2O^2.$$

Cet acide est monobasique; il ne diffère du précédent que par 2 équivalents d'eau de moins et par une diminution corres-

(1) Sel déjà obtenu par Berzelius, Rapport annuel présenté en 1847, p. 260, traduction française.

pondante dans la capacité de saturation. Il répond à l'épidichlorhydrine.

Il s'obtient en chauffant à 140 degrés pendant un grand nombre d'heures parties égales de glycérine et d'acide tartrique.

La purification de ses sels et leurs propriétés sont semblables à celles des corps précédents.

Le sel calcaire renferme.................. $C^{22}H^{13}CaO^{24}$

Le sel barytique renferme................ $C^{22}H^{13}BaO^{24}$

IV. *Acide glycérititartrique :*

$$C^{30}H^{22}O^{38} = 3C^{8}H^{6}O^{12} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2H^{2}O^{2}.$$

Cet acide est quadribasique; sa capacité de saturation correspond à la proportion d'eau éliminée dans sa formation.

On l'obtient : 1° en chauffant l'acide glycériditartrique avec quinze fois son poids d'acide tartrique; 2° en chauffant la glycérine avec vingt fois son poids du même acide. Dans les deux cas, on maintient la température à 140 degrés pendant trente heures.

La purification des sels et leurs propriétés sont encore semblables à celles des corps précédents.

Le sel calcaire renferme .... $C^{30}H^{18}Ca^{4}O^{38}$

Le sel barytique renferme................ $C^{30}H^{18}Ba^{4}O^{38}$

§ 7.

COMBINAISONS FORMÉES ENTRE L'ACIDE SULFURIQUE ET LA GLYCÉRINE.

Un seul composé a été obtenu, c'est l'acide glycérisulfurique, monobasique, lequel répond à la première série. On peut également concevoir l'existence d'un grand nombre d'autres combinaisons encore inconnues, mais dont il est facile de prévoir les formules, et notamment celle de divers autres composés acides, des composés neutres, enfin des composés formés par l'acide sulfurique anhydre. Ces derniers pourront d'ailleurs être impropres à régénérer la glycérine, isomériques avec les précédents et analogues à l'acide éthylènosulfurique et au benzinosulfuride.

L'acide glycérisulfurique paraît avoir été rencontré parmi les

produits naturels; il est probable qu'il n'y préexiste pas, mais qu'il est le résultat de quelque dédoublement analogue à celui qui donne naissance à l'acide glycériphosphorique.

Acide glycérisulfurique (1) :

$$S^2O^6, C^6H^7O^5, HO = S^2O^6, H^2O^2 + C^6H^8O^6 - H^2O^2.$$

On mélange 1 partie de glycérine avec 2 parties d'acide sulfurique concentré; au bout de quelque temps, on étend d'eau le mélange refroidi, et on le sature par du carbonate de chaux. On filtre, on concentre la liqueur à consistance de sirop: le glycérisulfate de chaux cristallise.

Ce sel répond à la formule $S^2O^6, C^6H^7O^5, CaO$.

Précipité exactement par l'acide oxalique, il fournit l'acide glycérisulfurique. Les sels d'argent et de plomb sont solubles dans l'eau.

Les alcalis, l'eau même, décomposent les glycérisulfates avec formation d'acide sulfurique et de glycérine.

§ 8.

COMBINAISONS FORMÉES ENTRE LA GLYCÉRINE ET L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

Un seul composé a été obtenu jusqu'ici : c'est l'acide glycériphosphorique (2), lequel appartient à la première série.

Ce même acide peut encore se former aisément aux dépens d'un principe naturel contenu dans le jaune d'œuf et dans le cerveau, à savoir l'acide glycéroléophosphorique (3).

Acide glycériphosphorique:

$$PO^5, C^6H^7O^5, 2HO = PO^5, 3HO + C^6H^8O^6 - H^2O^2.$$

Cet acide est bibasique.

Pour l'obtenir on mélange la glycérine avec l'acide phospho-

(1) Plus exactement acide glycérimonosulfurique. Sur cet acide, voir PELOUZE, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXIII, p. 21; 1836.

(2) PELOUZE, *Comptes rendus*, t. XXI, p. 720; 1845.

(3) GOBLEY, même Recueil, p. 768.

rique solide (anhydre ou vitreux), ce qui détermine un dégagement de chaleur considérable. On étend d'eau le mélange, on le sature par du carbonate de baryte, et l'on termine la neutralisation avec l'eau de baryte. On obtient un précipité de phosphate de baryte et une liqueur renfermant le glycériphosphate et l'excès de glycérine. On précipite le premier sel par l'alcool, en opérant comme pour les glycéritartrates.

Le glycériphosphate de baryte, redissous dans l'eau et précipité exactement par l'acide sulfurique, fournit l'acide glycériphosphorique.

Les glycériphosphates sont solubles dans l'eau, et à peu près insolubles dans l'alcool. Ils peuvent être séchés à 150 degrés sans se décomposer.

Le sel de baryte renferme .... $PO^5, C^6H^7O^5, 2BaO$

Le sel calcaire renferme .... $PO^5, C^6H^7O^5, 2CaO$

SECTION VI.

COMBINAISONS DE LA GLYCÉRINE AVEC LES HYDRACIDES.

---

§ 1.

CHLORHYDRINES.

L'acide chlorhydrique s'unit à la glycérine en plusieurs proportions distinctes, et donne naissance à cinq combinaisons neutres, à savoir la monochlorhydrine, la dichlorhydrine, la trichlorhydrine, l'épichlorhydrine et l'épidichlorhydrine.

I. *Monochlorhydrine :*

$$C^6H^7ClO^4 = HCl + C^6H^8O^6 - H^2O^2.$$

1. La monochlorhydrine, ou plus simplement la chlorhydrine, s'obtient en saturant d'acide chlorhydrique gazeux la glycérine légèrement chauffée. On maintient la dissolution à 100 degrés pendant trente-six heures. Si l'on ne fait pas intervenir l'influence du temps dans cette préparation, on n'obtient que des traces de chlorhydrine.

A la suite des opérations précédentes, on a affaire à un mélange formé de monochlorhydrine, d'un peu de dichlorhydrine, de glycérine libre, d'acide chlorhydrique libre et de divers corps moins connus qui résultent également de l'union de ces deux composants. On sépare d'abord l'excès de glycérine et d'hydracide en saturant la dissolution par le carbonate de soude, on l'agite avec de l'éther, et l'on évapore celui-ci.

Le résidu de cette opération est formé en grande partie par la monochlorhydrine. Pour l'isoler, on distille, on recueille séparément ce qui passe de 215 à 240 degrés; puis on redistille, en recueillant seulement ce qui passe à 227 degrés. C'est la monochlorhydrine. Elle doit être traitée encore une fois par la chaux et l'éther, puis redistillée.

2. C'est une huile neutre, d'une odeur fraîche et éthérée, d'un goût sucré, puis piquant, se mêlant à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Elle ne précipite pas le nitrate d'argent, du moins immédiatement. Elle brûle avec une flamme blanche, bordée de vert, en mettant à nu de l'acide chlorhydrique.

Son analyse conduit à la formule $C^6H^7ClO^4$.

La densité de la chlorhydrine est égale à 1,31. Elle se mêle avec son volume d'eau. Avec 8 ou 10 volumes d'eau, elle forme une émulsion très-stable, même au bout d'un mois de repos. Refroidie à —35 degrés, elle conserve toute sa fluidité. Son point d'ébullition est situé à 227 degrés (1).

3. L'oxyde de plomb la saponifie lentement et avec peine; il fournit des quantités de glycérine et d'acide chlorhydrique à peu près proportionnelles aux équivalents de ces deux corps. Cette résistance à l'oxyde de plomb rapproche la chlorhydrine de l'oléine et la distingue des combinaisons acétique, butyrique, etc., de la glycérine.

On sait que les éthers chlorhydriques présentent une résistance analogue à l'action des alcalis.

4. Traitée par l'ammoniaque, la monochlorhydrine produit du chlorhydrate de glycérammine :

$$C^6H^7ClO^4 + AzH^3 = C^6H^9AzO^4, HCl.$$

(1) Température réelle, obtenue en tenant compte de la portion du thermomètre qui ne plonge pas dans la vapeur.

L'alcool mêlé d'acide chlorhydrique la décompose à froid en éther sébique et glycérine.

§ 5.

CAMPHORINES.

Entre l'acide camphorique, acide bibasique, et la glycérine, on n'a encore obtenu qu'une seule combinaison.

La camphorine se forme à 200 degrés. Elle est neutre, visqueuse comme de la térébenthine épaissie, soluble dans l'éther, décomposable par l'oxyde de plomb en acide et en glycérine. Elle ne se produit qu'en faible proportion. Il est probable qu'elle répond à la formule

$$C^{32}H^{28}O^{16} = C^{20}H^{16}O^{8} + 2C^{6}H^{8}O^{6} - 2H^{2}O^{2}.$$

§ 6.

COMBINAISONS FORMÉES ENTRE L'ACIDE TARTRIQUE ET LA GLYCÉRINE (1).

Entre l'acide tartrique et la glycérine il existe quatre combinaisons acides, correspondantes à quatre des séries normales. Les combinaisons neutres sont encore inconnues.

I. *Acide glycérimonotartrique :*

$$C^{14}H^{12}O^{16} = C^{8}H^{6}O^{12} + C^{6}H^{8}O^{6} - H^{2}O^{2}.$$

Cet acide est monobasique.

Il s'obtient en chauffant à 100 degrés pendant quarante heures parties égales de glycérine et d'acide tartrique. Après refroidissement, on broie le mélange avec un peu d'eau et de carbonate de chaux ; ce sel change l'acide tartrique non combiné en tartrate de chaux insoluble, et forme avec l'acide glycérimonotartrique un sel de chaux soluble. On filtre. La liqueur obtenue doit être parfaitement neutre ; on y ajoute son volume d'alcool : le glycérimonotartrate de chaux se précipite, laissant en dissolution l'excès de glycérine non combinée.

---

(1) DESPLATS, *Comptes rendus*, t. XLIX, p. 216 ; 1859.

On lave le sel calcaire avec de l'alcool, puis on le redissout dans une petite quantité d'eau; on filtre pour séparer un peu de tartrate de chaux régénéré, et l'on reprécipite par l'alcool. On répète une troisième fois et, au besoin, une quatrième fois la même série d'opérations; finalement on dessèche dans le vide le sel calcaire.

Le sel calcaire, séché à 110 degrés, répond à la formule $C^{14}H^{11}CaO^{16}$ (1).

Le sel barytique préparé par le même procédé répond à la formule $C^{14}H^{11}BaO^{16}$.

Si l'on précipite exactement par l'acide oxalique la chaux du sel calcaire, ou par l'acide sulfurique la baryte du sel barytique, on obtient l'acide lui-même.

Les sels de magnésie, de plomb, de cuivre, de zinc et d'argent sont solubles dans l'eau et insolubles dans un mélange d'alcool et d'eau. Tous, en présence de l'eau, surtout sous l'influence des alcalis, sont décomposés plus ou moins rapidement, avec reproduction d'acide et de glycérine.

II. *Acide glycériditartrique* :

$$C^{22}H^{16}O^{26} = 2C^8H^6O^{12} + C^6H^8O^6 - 2H^2O^2.$$

Cet acide est bibasique.

On l'obtient en chauffant pendant cinquante heures, à la température de 100 degrés, parties égales de glycérine et d'acide tartrique, en présence d'une certaine quantité d'eau.

On purifie ses sels comme ceux de l'acide précédent; leurs solubilités et leurs modes de décomposition sont les mêmes.

Le sel calcaire répond à la formule .... $C^{22}H^{14}Ca^2O^{26}$

Le sel barytique répond à la formule .... $C^{22}H^{14}Ba^2O^{26}$

III. *Acide épiglycériditartrique* :

$$C^{22}H^{14}O^{24} = 2C^8H^6O^{12} + C^6H^8O^6 - 3H^2O^2.$$

Cet acide est monobasique; il ne diffère du précédent que par 2 équivalents d'eau de moins et par une diminution corres-

(1) Sel déjà obtenu par Berzelius, Rapport annuel présenté en 1847, p. 260, traduction française.

pondante dans la capacité de saturation. Il répond à l'épidichlorhydrine.

Il s'obtient en chauffant à 140 degrés pendant un grand nombre d'heures parties égales de glycérine et d'acide tartrique.

La purification de ses sels et leurs propriétés sont semblables à celles des corps précédents.

Le sel calcaire renferme.................. $C^{22}H^{13}CaO^{24}$

Le sel barytique renferme................ $C^{22}H^{13}BaO^{24}$

IV. *Acide glycéritritartrique :*

$$C^{30}H^{22}O^{38} = 3\,C^{8}H^{6}O^{12} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2\,H^{2}O^{2}.$$

Cet acide est quadribasique; sa capacité de saturation correspond à la proportion d'eau éliminée dans sa formation.

On l'obtient : 1° en chauffant l'acide glycériditartrique avec quinze fois son poids d'acide tartrique; 2° en chauffant la glycérine avec vingt fois son poids du même acide. Dans les deux cas, on maintient la température à 140 degrés pendant trente heures.

La purification des sels et leurs propriétés sont encore semblables à celles des corps précédents.

Le sel calcaire renferme................. $C^{30}H^{18}Ca^{4}O^{38}$

Le sel barytique renferme................ $C^{30}H^{18}Ba^{4}O^{38}$

§ 7.

COMBINAISONS FORMÉES ENTRE L'ACIDE SULFURIQUE ET LA GLYCÉRINE.

Un seul composé a été obtenu, c'est l'acide glycérisulfurique, monobasique, lequel répond à la première série. On peut également concevoir l'existence d'un grand nombre d'autres combinaisons encore inconnues, mais dont il est facile de prévoir les formules, et notamment celle de divers autres composés acides, des composés neutres, enfin des composés formés par l'acide sulfurique anhydre. Ces derniers pourront d'ailleurs être impropres à régénérer la glycérine, isomériques avec les précédents et analogues à l'acide éthylènosulfurique et au benzinosulfuride.

L'acide glycérisulfurique paraît avoir été rencontré parmi les

produits naturels; il est probable qu'il n'y préexiste pas, mais qu'il est le résultat de quelque dédoublement analogue à celui qui donne naissance à l'acide glycériphosphorique.

Acide glycérisulfurique (1) :

$$S^2O^6, C^6H^7O^5, HO = S^2O^6, H^2O^2 + C^6H^8O^6 - H^2O^2.$$

On mélange 1 partie de glycérine avec 2 parties d'acide sulfurique concentré; au bout de quelque temps, on étend d'eau le mélange refroidi, et on le sature par du carbonate de chaux. On filtre, on concentre la liqueur à consistance de sirop: le glycérisulfate de chaux cristallise.

Ce sel répond à la formule $S^2O^6, C^6H^7O^5, CaO$.

Précipité exactement par l'acide oxalique, il fournit l'acide glycérisulfurique. Les sels d'argent et de plomb sont solubles dans l'eau.

Les alcalis, l'eau même, décomposent les glycérisulfates avec formation d'acide sulfurique et de glycérine.

§ 8.

COMBINAISONS FORMÉES ENTRE LA GLYCÉRINE ET L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

Un seul composé a été obtenu jusqu'ici : c'est l'acide glycériphosphorique (2), lequel appartient à la première série.

Ce même acide peut encore se former aisément aux dépens d'un principe naturel contenu dans le jaune d'œuf et dans le cerveau, à savoir l'acide glycéroléophosphorique (3).

Acide glycériphosphorique:

$$PO^5, C^6H^7O^5, 2HO = PO^5, 3HO + C^6H^8O^6 - H^2O^2.$$

Cet acide est bibasique.

Pour l'obtenir on mélange la glycérine avec l'acide phospho-

(1) Plus exactement acide glycérimonosulfurique. Sur cet acide, voir PELOUZE, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXIII, p. 21; 1836.

(2) PELOUZE, *Comptes rendus*, t. XXI, p. 720; 1845.

(3) GOBLEY, même Recueil, p. 768.

rique solide (anhydre ou vitreux), ce qui détermine un dégagement de chaleur considérable. On étend d'eau le mélange, on le sature par du carbonate de baryte, et l'on termine la neutralisation avec l'eau de baryte. On obtient un précipité de phosphate de baryte et une liqueur renfermant le glycériphosphate et l'excès de glycérine. On précipite le premier sel par l'alcool, en opérant comme pour les glycéritartrates.

Le glycériphosphate de baryte, redissous dans l'eau et précipité exactement par l'acide sulfurique, fournit l'acide glycériphosphorique.

Les glycériphosphates sont solubles dans l'eau et à peu près insolubles dans l'alcool. Ils peuvent être séchés à 150 degrés sans se décomposer.

Le sel de baryte renferme.......... $PO^5, C^6H^7O^5, 2BaO$

Le sel calcaire renferme.......... $PO^5, C^6H^7O^5, 2CaO$

SECTION VI.

COMBINAISONS DE LA GLYCÉRINE AVEC LES HYDRACIDES.

§ 1.

CHLORHYDRINES.

L'acide chlorhydrique s'unit à la glycérine en plusieurs proportions distinctes, et donne naissance à cinq combinaisons neutres, à savoir la monochlorhydrine, la dichlorhydrine, la trichlorhydrine, l'épichlorhydrine et l'épidichlorhydrine.

I. *Monochlorhydrine* :

$$C^6H^7ClO^4 = HCl + C^6H^8O^6 - H^2O^2.$$

1. La monochlorhydrine, ou, plus simplement la chlorhydrine, s'obtient en saturant d'acide chlorhydrique gazeux la glycérine légèrement chauffée. On maintient la dissolution à 100 degrés pendant trente-six heures. Si l'on ne fait pas intervenir l'influence du temps dans cette préparation, on n'obtient que des traces de chlorhydrine.

A la suite des opérations précédentes, on a affaire à un mélange formé de monochlorhydrine, d'un peu de dichlorhydrine, de glycérine libre, d'acide chlorhydrique libre et de divers corps moins connus qui résultent également de l'union de ces deux composants. On sépare d'abord l'excès de glycérine et d'hydracide en saturant la dissolution par le carbonate de soude, on l'agite avec de l'éther, et l'on évapore celui-ci.

Le résidu de cette opération est formé en grande partie par la monochlorhydrine. Pour l'isoler, on distille, on recueille séparément ce qui passe de 215 à 240 degrés, puis on redistille, en recueillant seulement ce qui passe à 227 degrés. C'est la monochlorhydrine. Elle doit être traitée encore une fois par la chaux et l'éther, puis redistillée.

2. C'est une huile neutre, d'une odeur fraîche et éthérée, d'un goût sucré, puis piquant, se mêlant à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Elle ne précipite pas le nitrate d'argent, du moins immédiatement. Elle brûle avec une flamme blanche, bordée de vert, en mettant à nu de l'acide chlorhydrique.

Son analyse conduit à la formule $C^6H^7ClO^4$.

La densité de la chlorhydrine est égale à 1,31. Elle se mêle avec son volume d'eau. Avec 8 ou 10 volumes d'eau, elle forme une émulsion très-stable, même au bout d'un mois de repos. Refroidie à —35 degrés, elle conserve toute sa fluidité. Son point d'ébullition est situé à 227 degrés (1).

3. L'oxyde de plomb la saponifie lentement et avec peine; il fournit des quantités de glycérine et d'acide chlorhydrique à peu près proportionnelles aux équivalents de ces deux corps. Cette résistance à l'oxyde de plomb rapproche la chlorhydrine de l'oléine et la distingue des combinaisons acétique, butyrique, etc., de la glycérine.

On sait que les éthers chlorhydriques présentent une résistance analogue à l'action des alcalis.

4. Traitée par l'ammoniaque, la monochlorhydrine produit du chlorhydrate de glycérammine :

$$C^6H^7ClO^4 + AzH^3 = C^6H^9AzO^4, HCl.$$

(1) Température réelle, obtenue en tenant compte de la portion du thermomètre qui ne plonge pas dans la vapeur.

II. *Dichlorhydrine :*

$$C^6H^6Cl^2O^2 = 2HCl + C^6H^8O^6 - 2H^2O^2.$$

1. La dichlorhydrine s'obtient :

1°. En dissolvant la glycérine dans douze ou quinze fois son poids d'acide chlorhydrique fumant, et maintenant à 100 degrés pendant quatre-vingt-une heures cette dissolution. Cela fait, on sature par le carbonate de potasse, on agite avec de l'éther, et l'on évapore celui-ci, d'abord au bain-marie, puis dans le vide. Le liquide ainsi obtenu est de la dichlorhydrine à peu près pure. Il commence à bouillir à 178 degrés, et cette température demeure fixe pendant presque toute la distillation.

2°. La dichlorhydrine se forme également, mais en petite quantité, dans la préparation de la monochlorhydrine; elle se trouve alors dans les premiers produits distillés.

3°. On peut obtenir la dichlorhydrine en faisant agir sur la glycérine le protochlorure ou le perchlorure de phosphore :

$$3C^6H^8O^6 + 2PCl^3 = 3C^6H^6Cl^2O^2 + 2PO^3 + 3H^2O^2.$$

On exécute cette expérience en plaçant la glycérine dans une cornue tubulée et en y ajoutant peu à peu du chlorure de phosphore, jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne détermine plus aucun dégagement de chaleur. On abandonne le mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures, puis on le distille. On recueille tout ce qui passe jusqu'à ce que la masse commence à noircir et à se boursoufler. Au produit obtenu, on ajoute de l'eau avec précaution et par petites parties, et l'on agite vivement, en refroidissant le tout. On élimine ainsi la plus grande partie du chlorure de phosphore non décomposé et de l'hydracide libre. On sépare la couche insoluble dans l'eau, on l'agite avec une solution étendue de carbonate de potasse, puis on la distille. On recueille d'abord un peu d'épichlorhydrine, puis, entre 150 et 200 degrés, de la dichlorhydrine presque pure. On l'agite encore une fois avec une solution alcaline, on la sèche sur du chlorure de calcium, et on la distille une dernière fois, en recueillant seulement ce qui passe vers 178 degrés.

4°. Les trois procédés qui viennent d'être exposés pouvaient

être prévus à l'avance; mais ils ne permettent d'obtenir la dichlorhydrine qu'en proportion relativement faible. En voici un quatrième, découvert par hasard, et qui fournit cette matière en proportion beaucoup plus considérable. Il suffit de mélanger la glycérine avec son volume d'acide acétique cristallisable et de saturer par le gaz chlorhydrique ce mélange, contenu dans un flacon légèrement chauffé. On abandonne le tout pendant une semaine, puis on distille. On recueille ce qui passe entre 160 et 200 degrés : c'est de la dichlorhydrine presque pure. On achève de la purifier en l'agitant avec une solution alcaline, en la séchant sur du chlorure de calcium, enfin en la redistillant, avec la précaution de recueillir seulement ce qui passe à 178 degrés.

2. La dichlorhydrine est une huile neutre, d'une odeur éthérée très-prononcée; elle se mêle à l'éther, mais elle ne forme pas avec l'eau d'émulsion stable. Elle brûle avec une flamme blanche bordée de vert, en mettant à nu de l'acide chlorhydrique.

L'analyse conduit à la formule $C^6H^6Cl^2O^2$.

La densité de la dichlorhydrine est égale à 1,37. Son point d'ébullition est situé à 178 degrés.

Refroidie à —35 degrés, elle conserve sa fluidité.

3. Traitée par la potasse, elle ne tarde pas, même à froid, à déposer des cristaux de chlorure de potassium. Après une réaction suffisamment prolongée à 100 degrés en vase clos, la liqueur ne contient plus de substance soluble dans l'éther; elle renferme des chlorures en abondance; évaporée après addition d'acide chlorhydrique, elle fournit un résidu sirupeux, lequel, traité successivement par l'alcool absolu et par l'oxyde d'argent, se résout en glycérine.

III. *Trichlorhydrine :*

$$C^6H^5Cl^3 = C^6H^8O^6 + 3HCl - 3H^2O^2.$$

1. La trichlorhydrine se prépare en traitant la dichlorhydrine par le perchlorure de phosphore :

$$\underset{\text{Dichlorhydrine}}{C^6H^6Cl^2O^2} + \underset{\text{Perchlorure de phosphore}}{PCl^5} = \underset{\text{Trichlorhydrine.}}{C^6H^5Cl^3} + \underset{\text{Oxychlorure de phosphore}}{PCl^3O^2} + HCl.$$

On introduit ces deux substances dans une cornue, en opérant avec un excès de perchlorure. On distille; on agite le produit distillé, d'abord avec de l'eau pure, puis avec une solution alcaline étendue, on le dessèche à l'aide du chlorure de calcium et on le redistille. On recueille ce qui passe vers 155 degrés.

2. La trichlorhydrine est liquide, neutre, assez stable, douée d'une odeur éthérée analogue à celle du chloroforme.

Son analyse conduit à la formule $C^6H^5Cl^3$.

On remarquera que ce composé est exempt d'oxygène; dans sa formation tout l'oxygène de la glycérine se trouve éliminé à l'état d'eau ou sous une forme équivalente.

3. Chauffée à 100 degrés pendant quelques heures avec de l'eau et de l'oxyde d'argent, la trichlorhydrine produit du chlorure d'argent et de la glycérine.

4. La trichlorhydrine est métamère avec le chlorure de propylène chloré, $C^6H^5Cl.Cl^2$.

Cette métamérie conduit à former avec la trichlorhydrine le carbure générateur du composé métamérique, c'est-à-dire le propylène. Pour atteindre ce résultat, il suffit de remplacer le chlore de la trichlorhydrine par de l'hydrogène. On peut obtenir ainsi, suivant la proportion d'hydrogène introduite, soit le propionène :

$$C^6H^8 = C^6H^5Cl^3 + H^3 - Cl^3,$$

soit le propylène lui-même :

$$C^6H^6 = C^6H^5Cl^3 + H - Cl^3.$$

Ces métamorphoses s'exécutent en chauffant la trichlorhydrine à 275 degrés dans un tube scellé avec de l'iodure de potassium, du cuivre et de l'eau, conformément aux méthodes de substitution inverse déjà exposées (1).

Leur application présente ici un grand intérêt, car elle permet d'éliminer la totalité de l'oxygène que renferme la glycérine, en respectant les autres éléments :

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} - O^6 = \underset{\text{Propionène.}}{C^6H^8}.$$

(1) T. I, p. 18.

Les réactions inverses n'ont pas encore été réalisées, car le propylène et le propionène n'ont point, jusqu'ici, régénéré de glycérine.

5. Au lieu de remplacer le chlore de la trichlorhydrine par de l'hydrogène, on peut l'éliminer sans substitution. C'est ce qui arrive lorsqu'on la traite par le sodium ; on obtient de l'allyle :

$$\underset{\text{Trichlorhydrine.}}{C^6H^5Cl^3} + 3Na = \underset{\text{Allyle.}}{C^6H^5} + 3NaCl.$$

Mais l'allyle traité par le chlore ne régénère pas la trichlorhydrine. On ne connaît encore aucun procédé pour revenir de ce carbure d'hydrogène à la glycérine.

IV. *Epichlorhydrine.*

$$C^6H^5ClO^2 = C^6H^8O^6 + HCl - 2H^2O^2.$$

1. Ce corps se prépare par trois procédés différents :

1°. On remplit de gaz chlorhydrique sec plusieurs ballons de 3 litres. Dans chacun de ces ballons on introduit 1 gramme environ de dichlorhydrine ; on ferme à la lampe leur col, préalablement effilé, et on les maintient à 100 degrés pendant soixante-douze heures. Cela fait, on neutralise l'acide par la potasse, et on distille. Avec les premières portions d'eau, se volatilise une huile limpide, plus pesante que l'eau, possédant une odeur éthérée toute semblable à celle de l'éther chlorhydrique, mais plus persistante. Sa densité paraît comprise entre 1,2 et 1,3.

2°. On dissout la dichlorhydrine dans quinze ou vingt fois son poids d'acide chlorhydrique fumant, on maintient la dissolution à 100 degrés pendant quinze heures, on neutralise par la chaux et on distille. On obtient une huile volatile entre 120 et 130 degrés.

3°. On rencontre l'épichlorhydrine en proportion notable parmi les produits de l'action des chlorures de phosphore sur la glycérine. On l'isole par des distillations fractionnées.

2. L'analyse de l'épichlorhydrine conduit à la formule $C^6H^5ClO^2$.

Ce corps est métamère avec le chlorure propionique :

$$C^6H^5ClO^2 = C^6H^8O^6 + HCl - 2H^2O^2.$$
Epichlorhydrine. Glycérine.

$$C^6H^5ClO^2 = C^6H^6O^4 + HCl - H^2O^2.$$
Chlorure propionique. Acide propionique.

On remarquera que l'épichlorhydrine diffère de la dichlorhydrine par 1 équivalent d'acide chlorhydrique :

$$C^6H^5ClO^2 = C^6H^6Cl^2O^2 - HCl$$
Épichlorhydrine. Dichlorhydrine.

et de la monochlorhydrine par 2 équivalents d'eau :

$$C^6H^5ClO^2 = C^6H^7ClO^4 - H^2O^2.$$
Épichlorhydrine. Monochlorhydrine.

La première relation est celle de l'éthylène chloré, C^4H^3Cl, vis-à-vis du chlorure d'éthylène, $C^4H^4Cl^2$; la seconde est celle d'un carbure alcoolique vis-à-vis de l'alcool correspondant.

3. Traitée par la potasse à 100 degrés, l'épichlorhydrine se décompose au bout d'un temps très-long, avec formation de chlorure de potassium et de glycérine.

V. *Epidichlorhydrine :*

$$C^6H^4Cl^2 = C^6H^8O^6 + 2HCl - 3H^2O^2.$$

1. Ce corps se produit en petite quantité dans la préparation de la trichlorhydrine et dans celle de la bromhydrodichlorhydrine (*voir* plus loin).

2. C'est un liquide neutre, volatil vers 120 degrés; on l'isole et on le purifie par des distillations réitérées.

Son analyse conduit à la formule $C^6H^4Cl^2$.

On remarquera que ce corps est exempt d'oxygène et métamère avec le propylène bichloré.

3. Traitée à 100 degrés par l'oxyde d'argent humide, l'épidichlorhydrine régénère lentement de la glycérine et du chlorure d'argent.

4. Les relations que l'épidichlorhydrine présente vis-à-vis des autres chlorhydrines sont très-dignes d'intérêt; en effet,

elle diffère de la dichlorhydrine, $C^6H^6Cl^2O^2$, par les éléments de l'eau :

$$\underset{\text{Epidichlorhydrine.}}{C^6H^4Cl^2} = \underset{\text{Dichlorhydrine.}}{C^6H^6Cl^2O^2} - H^2O^2.$$

Ce qui est précisément la différence qui existe entre l'épichlorhydrine et la monochlorhydrine :

$$C^6H^5ClO^2 = C^6H^7ClO^4 - H^2O^2,$$

ou bien encore entre le gaz oléfiant et l'alcool ordinaire.

On peut remarquer aussi que l'épidichlorhydrine n'est autre chose que la trichlorhydrine diminuée de 1 équivalent d'acide chlorhydrique :

$$\underset{\text{Epidichlorhydrine.}}{C^6H^4Cl^2} = \underset{\text{Trichlorhydrine.}}{C^6H^5Cl^3} - HCl.$$

La trichlorhydrine étant neutre, l'épidichlorhydrine doit l'être nécessairement. La relation de ces deux corps est la même que celle qui existe entre le chlorure d'éthylène et l'éthylène monochloré :

$$\underset{\text{Ethylène chloré.}}{C^4H^3Cl} = \underset{\text{Chlorure d'éthylène.}}{C^4H^4Cl^2} - HCl.$$

Enfin l'épidichlorhydrine, $C^6H^4Cl^2$, présente vis-à-vis de l'épichlorhydrine, $C^6H^5ClO^2$, les mêmes relations qui existent entre un éther chlorhydrique et son alcool ; car sa formule en dérive par la fixation de 1 équivalent d'acide chlorhydrique et l'élimination de 2 équivalents d'eau :

$$\underset{\text{Epidichlorhydrine.}}{C^6H^4Cl^2} = \underset{\text{Epichlorhydrine.}}{C^6H^5ClO^2} + HCl - H^2O^2.$$

L'épidichlorhydrine et l'épichlorhydrine sont surtout intéressantes parce que dans leur formation le nombre des équivalents d'eau éliminés aux dépens de la glycérine n'est pas au nombre des équivalents d'acide fixés dans le rapport 2:1, rapport normal dans les trois séries principales.

On trouverait la loi de symétrie ordinaire si l'on pouvait regarder ces deux nouveaux composés comme dérivés d'un corps $C^6H^6O^4$ (1), lequel différerait seulement de la glycérine

(1) Ce corps pourrait être désigné sous le nom de *glycéride proprement dit*.

triatomique par 2 équivalents d'eau et jouerait lui-même le rôle d'un alcool diatomique :

$$C^6H^6O^4 + HCl - H^2O^2 = C^6H^5ClO^2 \text{ (épichlorhydrine)},$$
$$C^6H^6O^4 + 2HCl - 2H^2O^2 = C^6H^4Cl^2 \text{ (épidichlorhydrine)}.$$

Mais ce corps est inconnu, bien que son existence soit probable. Dans tous les cas, les nouvelles chlorhydrines, soumises à l'influence prolongée des alcalis ou de l'oxyde d'argent, ne régénèrent pas le glycéride, $C^6H^6O^4$, mais la glycérine elle-même, $C^6H^8O^6$; c'est-à-dire qu'ils fixent de nouveau le nombre d'équivalents d'eau éliminés au moment de leur formation : relation importante et caractéristique, qui force d'admettre entre ces composés et la glycérine les mêmes relations de préexistence qui caractérisent les corps gras proprement dits vis-à-vis de cette même glycérine.

§ 2.

BROMHYDRINES.

Entre l'acide bromhydrique et la glycérine on connaît sept combinaisons distinctes et définies; à savoir : la monobromhydrine, la dibromhydrine, la tribromhydrine, l'isotribromhydrine, l'épibromhydrine, l'hémibromhydrine et la bromhydrine hexaglycérique. Elles ont été obtenues presque toutes en faisant agir les bromures de phosphore sur la glycérine.

On décrira d'abord cette réaction et les composés auxquels elle donne naissance, avant de passer à l'histoire individuelle de chacun d'eux.

La préparation comprend cinq phases successives, à savoir : 1° la réaction du bromure de phosphore sur la glycérine; 2° une première séparation des produits volatils par voie de distillation; 3° un traitement par les alcalis et par l'éther, dirigé dans le but d'éliminer l'excès de bromure de phosphore, l'acide libre, etc.; 4° une série systématique de distillations fractionnées à feu nu; 5° une série de distillations fractionnées dans le vide.

1°. On introduit dans un ballon 500 grammes de glycérine et on y ajoute peu à peu 500 ou 600 grammes de bromure de

phosphore liquide; après chaque addition de bromure, la température s'élève beaucoup et l'on a soin de refroidir le ballon. Quand le mélange est terminé, on abandonne le tout pendant vingt-quatre heures.

2°. Au bout de ce temps, on transvase dans une cornue tubulée et on distille avec précaution, jusqu'à ce que la masse commence à se boursoufler et à se carboniser. On recueille les produits dans un récipient refroidi et mis en communication par un tube à gaz muni de deux courbures avec un flacon rempli de potasse. Il est bon d'opérer en plein air ou sous une bonne cheminée et de se garantir autant que possible des vapeurs d'acroléine qui se développent dans le cours de cette distillation; les mêmes précautions sont nécessaires pendant toute la durée des purifications.

Quand la distillation est terminée, on trouve dans le récipient deux couches liquides, l'une aqueuse qui surnage, l'autre plus dense et insoluble dans l'eau; le tout exhale une forte odeur d'acroléine.

3°. On ajoute peu à peu au liquide distillé de la chaux éteinte ou de la potasse, dans le récipient même, jusqu'à sursaturation de l'acide et destruction de l'excès de bromure de phosphore et de toute l'acroléine; puis on sépare la couche aqueuse de la couche insoluble dans l'eau. On agite la couche aqueuse avec de l'éther, on filtre et on évapore rapidement la solution éthérée, ce qui fournit un premier produit (A); la couche liquide, insoluble dans l'eau et traitée par la potasse en morceaux pendant quelques heures, constitue un second produit (B).

D'un autre côté, on délaye dans l'eau les substances demeurées dans la cornue; on les sursature avec du carbonate de potasse, puis on agite le tout avec de l'éther à plusieurs reprises. La séparation de l'éther est lente et exige de grandes quantités de ce liquide, parce que la masse traitée est demi-pâteuse et presque gélatineuse. On réunit les divers traitements éthérés, on les filtre, on distille l'éther au bain-marie, on achève d'en expulser les dernières traces en chauffant le résidu pendant quelques instants à 100 degrés dans une capsule; on obtient ainsi un troisième produit (C).

Le produit (A) est formé surtout par les substances les plus volatiles et par l'épibromhydrine;

Le produit (B) consiste principalement en épibromhydrine et dibromhydrine : il renferme également l'hémibromhydrine;

Le produit (C) est un mélange de dibromhydrine, de monobromhydrine et de diverses autres substances.

4°. On soumet ces produits à des distillations fractionnées et systématiques, d'abord à feu nu, puis dans le vide. Voici comment sont dirigées ces distillations. On cherche d'abord à reconnaître aux environs de quelles températures passent les principaux composés; il suffit pour cela de fractionner les liquides de 10 degrés en 10 degrés et de comparer leur abondance relative.

Cette connaissance acquise, on réunit à chaque produit principal les liquides distillés à des températures un peu inférieures et un peu supérieures, et on redistille le tout; on observe cette fois un point d'ébullition sensiblement fixe pendant quelque temps; il est en général situé plus bas que la température précédemment observée. On recueille séparément ce qui passe à cette température stationnaire.

On opère de même avec les divers liquides de la première distillation; ce qui fournit, d'une part, plusieurs substances à point d'ébullition à peu près stationnaire, et, d'autre part, un certain nombre de produits intermédiaires. Parmi ces derniers, on réunit ceux qui sont les plus voisins des températures stationnaires et on les redistille séparément, ce qui fournit en général une nouvelle quantité de chaque composé volatil à une température fixe. Cela fait, on redistille isolément chacun de ces derniers et l'on recueille ce qui passe à une température tout à fait stationnaire. On distille encore une fois la substance et l'on en fait l'étude.

On réussit ainsi à isoler, entre autres, la dibromhydrine, qui bout à 219 degrés, et l'épibromhydrine, qui bout à 138 degrés. Ces produits sont assez abondants; mais si l'on se bornait à une simple distillation, on en obtiendrait fort peu.

Après chaque distillation, surtout lors des premières, il est nécessaire de faire digérer les produits avec de la potasse solide, laquelle enlève l'eau, l'acroléine et l'acide bromhydrique libre.

On opère à feu nu, tant que la température du thermomètre placé dans la cornue ne dépasse pas 240 degrés; au-dessus de cette température les bromhydrines seraient décomposées par

la chaleur; c'est pourquoi il devient nécessaire de continuer dans le vide la distillation du mélange, après l'avoir préalablement neutralisé par la potasse, redissous dans l'éther, puis débarrassé d'éther, etc. (1).

5°. Cette dernière distillation s'exécute dans une cornue tubulée de $\frac{1}{4}$ de litre, à parois un peu épaisses, placée dans un bain d'huile et adaptée à un récipient tubulé à l'aide de bouchons; le tout est mis en communication par un tube de plomb avec une machine pneumatique. Il est bon d'adapter au plateau de la machine une large cloche mise en communication avec la cornue; cette précaution régularise la pression et atténue l'effet des petites rentrées d'air accidentelles. Entre la machine pneumatique et le récipient tubulé, on place deux tubes en U, remplis de potasse en morceaux, et destinés à arrêter les vapeurs acides : le tout joint à l'aide de tubes en caoutchouc.

Pour opérer ces distillations, on fait le vide à $0^m,01$ près environ; un vide plus complet n'a pas paru nécessaire : il aurait d'ailleurs prolongé beaucoup la durée des distillations, déjà fort lentes sous une pression de 1 centimètre. En effet, plus le vide est complet, plus est faible le poids de la vapeur formée dans un espace déterminé.

Le mélange des bromhydrines non volatiles à feu nu au-dessous de 240 degrés commence à distiller dans le vide vers 120 degrés. Les produits qui passent de 120 à 160 degrés sont formés principalement par la dibromhydrine, que l'on peut redistiller à feu nu. Entre 160 et 200 degrés, se volatilisent un composé cristallisé, $C^{12}H^9Br^2P$, et la monobromhydrine; de 200 à 220 degrés, passent des liquides sirupeux et mal définis. L'opération n'a pas été poussée plus loin. Dans la cornue reste un sirop épais et une matière noire cristallisée; cette dernière est la bromhydrine hexaglycérique.

On redistille dans le vide une seconde et une troisième fois les premiers produits obtenus, en dosant le brome de temps en temps pour diriger la marche des opérations.

On va maintenant décrire les diverses combinaisons dont on vient d'indiquer la préparation.

---

(1) Dans ce résidu cristallise une partie de l'amide phosphoré, $C^{12}H^9Br^2P$. (Voir plus loin.) Souvent même ce corps se montre déjà dans le produit (C).

I. *Monobromhydrine :*

$$C^6H^7BrO^4 = C^6H^8O^6 + HBr - H^2O^2.$$

1. La monobromhydrine est le produit principal qui passe dans le vide vers la température de 180 degrés, pendant le cours des opérations qui viennent d'être décrites. Pour la purifier, on la redistille encore deux fois dans le vide, après l'avoir agitée avec une solution alcaline, puis séchée sur du chlorure de calcium.

2. C'est un corps neutre, liquide, huileux, soluble dans l'éther, doué d'une saveur pénétrante et aromatique.

L'analyse de ce corps conduit à la formule $C^6H^7BrO^4$.

La monobromhydrine, chauffée à feu nu, se décompose en développant une odeur désagréable ; elle ne laisse pas de cendres. Elle distille dans le vide vers 180 degrés, lorsque l'on opère sous une pression comprise entre $0^m,01$ et $0^m,02$.

3. Traitée par la potasse aqueuse à 100 degrés pendant cent douze heures, elle se décompose, avec production de chlorure de potassium et de glycérine ; aucun gaz ou composé volatil ne prend naissance dans cette réaction. Mais il s'y forme quelques produits secondaires ; à savoir, une petite quantité de matière noire et une trace d'un composé soluble dans l'éther.

II. *Dibromhydrine :*

$$C^6H^6Br^2O^2 = C^6H^8O^6 + 2HBr - 2H^2O^2.$$

1. La dibromhydrine est le produit le plus abondant de la réaction des bromures de phosphore sur la glycérine.

On l'isole par des distillations systématiques, en se laissant guider par la connaissance de son point d'ébullition, lequel est situé à 219 degrés ; la marche est la même que pour la dichlorhydrine.

2. La dibromhydrine est un liquide neutre, soluble dans l'éther, doué d'une odeur éthérée analogue à celle des chlorhydrines.

L'analyse conduit à la formule $C^6H^6Br^2O^2$.

3. La densité de la dibromhydrine est égale à 2,11 à 18 degrés. Chauffée avec la potasse aqueuse, à 100 degrés, pendant cent

douze heures, elle se décompose complétement, avec formation de bromure de potassium, de glycérine et d'une trace d'un composé soluble dans l'éther.

4. Le perbromure de phosphore la change en tribromhydrine.

5. Traitée par l'étain métallique à 140 degrés, elle se décompose, avec formation de bromure d'étain et d'un composé particulier insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et renfermant de l'étain.

6. L'ammoniaque la transforme en glycérammine.

III. *Tribromhydrine :*

$$C^6H^5Br^3 = C^6H^8O^6 + 3HBr - 3H^2O^2.$$

1. On obtient ce composé en distillant un mélange de dibromhydrine et de perbromure de phosphore; on agite avec de l'eau, à plusieurs reprises, le produit distillé, on le sèche sur du chlorure de calcium, puis on le redistille. Entre 175 et 180 degrés passe la tribromhydrine.

2. C'est un liquide pesant, légèrement fumant au contact de l'air.

Son analyse conduit à la formule $C^6H^5Br^3$.

3. L'eau décompose lentement la tribromhydrine.

L'oxyde d'argent humide la dédouble à 100 degrés, avec production de bromure d'argent et de glycérine :

$$\underset{\text{Tribromhydrine.}}{C^6H^5Br^3} + 3AgO + 3HO = 3AgBr + \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6}.$$

4. Voici quelques remarques très-dignes d'intérêt auxquelles donne lieu la composition de la tribromhydrine.

Dans sa formation tout l'oxygène de la glycérine se trouve en définitive éliminé à l'état d'eau. Par suite, ce corps est métamère avec des composés exempts d'oxygène, tels que le bromure de propylène bromé, $C^6H^5Br.Br^2$, dérivé d'un carbure d'hydrogène :

$$C^6H^6 + Br - H = C^6H^5Br,$$
$$C^6H^5Br + Br^2 = C^6H^5Br^3;$$

l'éther propylbromhydrique bibromé, $C^6H^5Br^3$, dérivé d'un alcool monoatomique :

$$C^6H^8O^2 + HBr - H^2O^2 = C^6H^7Br,$$
$$C^6H^7Br + Br^2 - H^2 = C^6H^5Br^3;$$

et le tribromure propionique, dérivé d'un acide oxygéné :

$$C^6H^5Br^3 = C^6H^6O^3 + 3HBr - 3HO.$$

Tribromure propionique. Acide propionique anhydre.

Enfin il est isomère avec l'isotribromhydrine, composé remarquable dérivé de la glycérine, comme la tribromhydrine, mais obtenu par un tout autre procédé.

IV. *Isotribromhydrine :*

$$C^6H^5Br^3 = C^6H^8O^6 + 3HBr - 3H^2O^2.$$

1. Ce composé (1) se prépare en deux phases : on traite d'abord la glycérine par l'iodure de phosphore, de façon à obtenir l'éther allyliodhydrique, C^6H^5I (*voir* t. I, p. 113 et 133), puis on attaque cet éther par le brome :

$$C^6H^5I + Br^3 = C^6H^5Br^3 + I.$$

On agite avec une solution de potasse le produit de la réaction, et on le distille. Vers 218 degrés passe l'isotribromhydrine. On la purifie par une nouvelle distillation. Si l'on opère en hiver, le liquide obtenu ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline.

2. L'analyse de ce corps conduit à la formule $C^6H^5Br^3$.

Il bout à 219 degrés. Il est neutre et beaucoup plus stable que la tribromhydrine.

3. Chauffé à 100 degrés avec l'acétate d'argent, il produit de la triacétine, et celle-ci, décomposée par la potasse, régénère la glycérine.

4. On remarquera l'existence de ces deux tribromhydrines isomériques, distinctes par leur origine et par leurs qualités physiques, mais analogues par la propriété chimique commune en vertu de laquelle toutes deux sont aptes à régénérer la glycérine. Un fait du même ordre a déjà été signalé (2) dans la série des éthers ; en effet, on a vu qu'il existe deux séries d'éthylsulfates isomères, les uns stables, les autres instables à la température de 100 degrés, mais tous également propres à reproduire les éthers et l'alcool lui-même.

(1) Wurtz, *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 780 ; 1857. — *Voir* aussi Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 439 et suivantes ; 1858.

(2) T. I, p. 107.

Les deux tribromhydrines, par leur stabilité inégale et par la diversité de leurs propriétés physiques, semblent correspondre à deux catégories distinctes, suivant lesquelles on peut distribuer les combinaisons de la glycérine avec les hydracides (1).

5. L'existence de l'isotribromhydrine est d'autant plus importante qu'elle fournit le moyen de régénérer la glycérine avec l'éther allyliodhydrique, c'est-à-dire avec un produit déjà éloigné de sa transformation.

Toutefois cette dernière expérience n'est pas une synthèse véritable; elle ne démontre pas la transformation du propylène en glycérine, comme on serait tenté de le croire d'après la formule de l'éther allyliodhydrique.

En effet, ce dernier composé n'a été obtenu jusqu'ici que par un seul procédé, et toujours au moyen de la glycérine. Lorsque l'on a tenté de former la glycérine en partant du propylène lui-même, par exemple avec son dérivé le bromure de propylène bromé, c'est-à-dire en employant un corps métamère avec les tribromhydrines, on n'a pas réussi. Pour établir la transformation du propylène en glycérine, il ne faudrait donc pas opérer sur des composés bromés dérivés de la glycérine, mais il serait nécessaire d'employer les corps formés avec le propylène lui-même. On avait pensé que cette difficulté pourrait être tournée en changeant d'abord le propylène, C^6H^6, en éther allyliodhydrique, C^6H^5I, puis en passant de cet éther à l'isotribromhydrine et à la glycérine. Mais jusqu'ici les efforts très-variés que l'on a faits pour obtenir un corps identique à l'éther allyliodhydrique, en partant du propylène, sont demeurés infructueux. Cependant il est probable que cette métamorphose finira par être réalisée, car les expériences sur la tribromhydrine, et surtout la transformation en propylène de la trichlorhydrine et de l'éther allyliodhydrique, tous deux dérivés de la glycérine, rendent extrêmement vraisemblable la transformation réciproque.

Quoi qu'il en soit, les remarques qui précèdent mettent dans tout son jour l'une des principales difficultés des questions de synthèse; elle réside précisément dans ces délicates relations

---

(1) Voir sur ce point *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 444; 1858.

d'isomérie, trop souvent méconnues par les théories qui n'envisagent les corps qu'à travers leur formule et pensent y trouver tout le secret de leur constitution.

6. Au point de vue des relations d'isomérie que l'on vient de signaler, il est intéressant d'examiner comparativement l'action du sodium et celle des agents réducteurs sur les isomères de la tribromhydrine.

L'isotribromhydrine s'attaque aisément par le sodium ; mais il est fort difficile d'enlever la totalité du brome à l'aide de ce métal. Cependant, après des traitements réitérés, on finit par obtenir, entre autres produits, une petite quantité d'allyle :

$$\underset{\text{Isotribromhydrine.}}{C^6H^5Br^3} + 3\,Na = \underset{\text{Allyle.}}{C^6H^5} + 3\,NaBr.$$

Ce caractère rapproche encore l'isotribromhydrine de la trichlorhydrine.

Au contraire, le bromure de propylène bromé, attaqué par le sodium, a fourni, non de l'allyle, mais du propylène bibromé, $C^6H^4Br^2$:

$$\underset{\text{Bromure de propylène bromé.}}{C^6H^5Br^3} + Na = \underset{\text{Propylène bibromé.}}{C^6H^4Br^2} + NaBr + H\,;$$

ce qui s'accorde avec les différences signalées entre les réactions de ce bromure et celles des composés isomères, et notamment avec l'action de l'oxyde d'argent, lequel, pris à l'état libre ou combiné, change la tribromhydrine et l'isotribromhydrine en glycérine, tandis qu'il transforme le bromure de propylène bromé en propylène bibromé.

7. Si la trichlorhydrine, l'isotribromhydrine et le bromure de propylène bromé se distinguent les uns des autres par l'action des sels d'argent et par celle du sodium, cependant ces trois corps, traités par les agents de substitution inverse, donnent naissance aux mêmes produits. En effet, tous trois, étant chauffés à 275 degrés avec de l'eau, de l'iodure de potassium et du cuivre, produisent du propylène, C^6H^6, et du propionène, C^6H^8.

V. *Épibromhydrine :*

$$C^6H^5BrO^2 = C^6H^8O^6 + HBr - 2\,H^2O^2.$$

1. L'épibromhydrine s'obtient en grande quantité dans la réaction des bromures de phosphore sur la glycérine. On la redis-

tille à feu nu, après l'avoir agitée avec une solution alcaline et séchée sur du chlorure de calcium, et l'on recueille ce qui passe à 138 degrés.

2. C'est un liquide neutre, mobile, soluble dans l'alcool et dans l'éther, doué d'une odeur éthérée et d'une saveur pénétrante analogue au bromoforme.

Son analyse conduit à la formule $C^6H^5BrO^2$.

La densité de l'épibromhydrine liquide est égale à 1,615, à 14 degrés.

La densité de sa vapeur, déterminée à 178 degrés, a été trouvée égale à 5,78. Le nombre théorique correspondant à 4 volumes serait 4,66. Il est probable que cette densité a été déterminée à une température trop voisine du point d'ébullition; mais la décomposition facile de l'épibromhydrine interdisait d'élever plus haut la température.

L'épibromhydrine bout à 138 degrés.

3. Chauffée avec la potasse aqueuse à 100 degrés pendant cent douze heures, elle se saponifie, avec formation de bromure de potassium, de glycérine et d'une trace de matière soluble dans l'éther. Aucun gaz, aucun corps volatil ne prend naissance dans la réaction.

L'oxyde d'argent humide décompose assez rapidement à 100 degrés l'épibromhydrine, avec formation de bromure d'argent et de glycérine.

4. Traitée par le perbromure de phosphore, l'épibromhydrine fournit les mêmes composés que la dibromhydrine. En même temps, une partie de l'épibromhydrine est détruite, avec production d'une matière noire et dégagement d'un mélange gazeux, formé d'oxyde de carbone, d'acide carbonique, d'hydrogène et de propylène.

Cette formation du propylène aux dépens de l'épibromhydrine n'est pas sans intérêt.

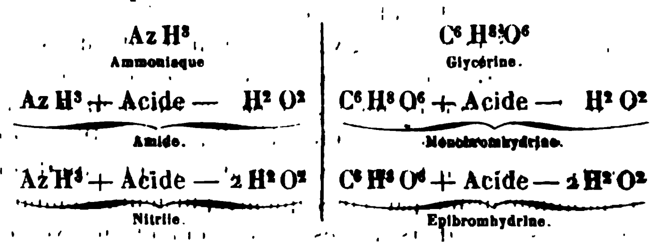
5. L'épibromhydrine est métamère avec le bromure propionique :

$$C^6H^5BrO^2 = C^6H^6O^4 + HBr - H^2O^2.$$

Bromure propionique. Acide propionique.

Mais les produits que ces deux corps régénèrent sous l'influence des alcalis, c'est-à-dire la glycérine dans un cas, l'acide propionique dans l'autre, sont extrêmement différents.

Entre l'épibromhydrine, la monobromhydrine et la glycérine existent les mêmes relations qu'entre les nitriles, les amides et l'ammoniaque :



VI. *Hémibromhydrine :*

$$C^{12}H^9BrO^4 = 2C^6H^8O^6 + HBr - 4H^2O^2.$$

1. Durant la préparation de l'épibromhydrine et de la dibromhydrine, dans l'intervalle qui sépare les points d'ébullition des deux composés, distille un corps particulier dont l'existence est facile à constater, car il renferme beaucoup moins de brome que les deux composés entre lesquels il se trouve compris; ce corps est peu abondant.

2. C'est un liquide neutre et éthéré, volatil au-dessous de 200 degrés, soluble dans l'éther, saponifiable par la potasse de la même manière que la dibromhydrine, c'est-à-dire avec formation de bromure de potassium, d'un corps analogue ou identique à la glycérine et d'une trace de matière soluble dans l'éther. On n'a pas pu le débarrasser entièrement de dibromhydrine; mais, d'après les analyses de ce corps, son origine et ses réactions, on est fondé à le regarder comme une hémibromhydrine de la formule $C^{12}H^9BrO^4$.

3. Ce corps présente vis-à-vis de l'épibromhydrine la même relation que l'épibromhydrine offre vis-à-vis de la dibromhydrine. En effet, l'hémibromhydrine est de l'épibromhydrine privée de la moitié de son acide bromhydrique :

$$C^{12}H^9BrO^4 = 2(C^6H^5BrO^2) - HBr,$$

de la même manière que l'épibromhydrine est de la dibromhydrine privée de la moitié de son acide bromhydrique :

$$C^6H^5BrO^2 = C^6H^6Br^2O^2 - HBr.$$

On peut faire rentrer la formule de l'hémibromhydrine parmi celles des séries glycériques fondamentales, en se fondant sur les considérations suivantes, qui la font dériver de l'union de la glycérine avec l'épibromhydrine.

L'épibromhydrine est un glycéride primaire du deuxième ordre, $G + a - 2H$; à ce titre, elle est apte à jouer encore le rôle d'un alcool monoatomique, et par conséquent à s'unir avec tout composé de nature acide, alcoolique, etc. D'un autre côté, la glycérine peut former avec un alcool, quel qu'il soit, avec l'épibromhydrine par conséquent, plusieurs combinaisons analogues aux éthers mixtes, et notamment un glycéride primaire du deuxième ordre :

$$G + a - 2H.$$

L'hémibromhydrine représente cette dernière combinaison :

$$\underset{\text{Glycérine}}{\overset{G}{C^6H^8O^6}} + \underset{\text{Épibromhydrine.}}{\overset{a}{C^6H^5BrO^2}} - \overset{2H}{2H^2O^2} = \underset{\text{Hémibromhydrine.}}{C^{12}H^9BrO^4}.$$

VII. *Bromhydrines diverses.*

Pendant la même préparation, et après la monobromhydrine, distillent dans le vide, vers 200 degrés et au-dessus, diverses substances liquides et sirupeuses, solubles dans l'éther, et renfermant une grande quantité de brome. On n'a pas réussi à les purifier et à les définir, mais on a constaté par l'analyse que tous ces corps peuvent se représenter par la formule générale

$$nC^6H^8O^6 + mHBr - pH^2O^2.$$

Ces substances paraissent donc être encore des bromhydrines.

VIII. *Bromhydrine hexaglycérique :*

$$C^{36}H^{27}BrO^{14} = 6C^6H^8O^6 + HBr - 11H^2O^2.$$

1. Après la distillation des composés précédents, il reste dans la cornue une substance noire et cristalline, imprégnée d'un liquide sirupeux. On lave le tout avec de l'éther froid ; on isole ainsi un corps noir, fixe, cristallin, légèrement soluble dans l'éther bouillant.

Son analyse conduit à la formule $C^{36}H^{27}BrO^{14}$.

2. Si l'on voulait faire rentrer la formule de ce composé parmi celles des séries glycériques fondamentales, on pourrait encore y réussir en la dérivant de l'union de la glycérine avec l'épibromhydrine. Il suffirait de regarder la bromhydrine hexaglycérique comme un triglycéride tertiaire du troisième ordre, dérivé de 2 équivalents triatomiques et de 1 équivalent monoatomique (1) :

$$3G + T + T + a - 3.3H,$$

$$\begin{array}{ccccc} 3G & T & T & a & 3.3H. \\ 3C^6H^8O^6 & + C^6H^8O^6 & + C^6H^8O^6 & + C^6H^5BrO^2 & - 9H^2O^2. \end{array}$$

3. La bromhydrine hexaglycérique présente des relations remarquables vis-à-vis de certains principes immédiats à base de sucre. En effet, d'après les recherches les plus récentes (2), la convolvuline et la jalappine, principes contenus dans la résine de jalap, et formés par l'union d'un glucose, $n\,C^6H^6O^6$, avec des acides, répondent à la formule

$$6C^6H^6O^6 + 1\ \text{Acide} - 5H^2O^2,$$

c'est-à-dire que la matière sucrée combinée à 1 équivalent d'acide renferme 36 équivalents de carbone : c'est précisément le même rapport que celui qui caractérise la bromhydrine hexaglycérique.

§ 3.

IODHYDRINES.

On n'a préparé jusqu'ici qu'une seule combinaison entre la glycérine et l'acide iodhydrique; c'est un corps analogue à l'hémibromhydrine.

L'iode signalé dans l'huile de foie de morue y existe probablement sous forme d'iodhydrine ou d'un composé glycérique analogue.

---

(1) *Voir* p. 41 et 45.

(2) MAYER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCV, p. 169; 1855.

Iodhydrine :

$$C^{12}H^{11}IO^6 = 2C^6H^8O^6 + HI - 3H^2O^2.$$

1. Pour obtenir cette substance, on sature la glycérine de gaz iodhydrique, et l'on maintient la dissolution pendant quarante heures à la température de 100 degrés, dans un vase scellé. Au bout de ce temps, on neutralise le tout par du carbonate de potasse, on ajoute un peu de potasse caustique, et l'on agite la liqueur avec de l'éther. Celui-ci, évaporé, laisse comme résidu l'iodhydrine. On achève de la dessécher en la chauffant dans le vide.

2. L'iodhydrine est un liquide neutre, doré, sirupeux; son goût est sucré. Elle peut absorber $\frac{1}{4}$ de son volume d'eau; toutefois elle est insoluble dans l'eau, qui la sépare du mélange précédent. Elle est soluble dans l'alcool, même faible, et surtout dans l'éther. Elle n'est pas volatile sans décomposition. Chauffée à l'air libre, elle brûle en dégageant des vapeurs d'iode et sans laisser de résidu.

L'analyse de cette substance conduit à la formule $C^{12}H^{11}IO^6$.

Sa densité est égale à 1,783.

3. Traitée par la potasse aqueuse à 100 degrés, elle s'est décomposée avec une extrême lenteur. Au bout de cent vingt heures, l'action étant terminée, on a obtenu de l'iodure de potassium, de la glycérine et de l'éther glycérique, $C^6H^5O^3$:

$$\underset{\text{Iodhydrine.}}{C^{12}H^{11}IO^6} + KO + 2HO = \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} + \underset{\text{Éther glycérique.}}{C^6H^5O^3} + KI.$$

4. L'iodhydrine rentre dans les séries fondamentales, si on la regarde comme formée par l'union de la glycérine avec une épiodhydrine encore inconnue, mais analogue à l'épibromhydrine. Ce corps jouerait le rôle monoatomique, et son union avec la glycérine constituerait, entre autres dérivés, un glycéride primaire du premier ordre,

$$G + a - H:$$

$$\overset{G}{\underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6}} + \overset{a}{\underset{\text{Épiodhydrine}}{C^6H^5IO^2}} - \overset{H}{H^2O^2} = \underset{\text{Iodhydrine.}}{C^{12}H^{11}IO^6}.$$

La production de l'éther glycérique dans la réaction de la potasse sur l'iodhydrine est d'ailleurs conforme à cette constitution; car l'action de la potasse sur un tel composé peut être comparée à juste titre à celle du même alcali sur un mélange d'alcool ordinaire et d'éther bromhydrique; or on a montré (t. I, p. 125) que dans ce dernier cas on obtient précisément l'éther hydrique de l'alcool.

§ 4.

Après avoir exposé la formation et les propriétés des diverses combinaisons qui ont été formées entre la glycérine et les hydracides, il paraît utile de terminer par le tableau complet de ces combinaisons, telles qu'elles sont connues ou probables :

I.

Monochlorhydrine :

$$C^6H^7ClO^4 = C^6H^8O^6 + HCl - H^2O^2.$$

Dichlorhydrine :

$$C^6H^6Cl^2O^2 = C^6H^8O^6 + 2HCl - 2H^2O^2.$$

Trichlorhydrine :

$$C^6H^5Cl^3 = C^6H^8O^6 + 3HCl - 3H^2O^2.$$

Epichlorhydrine ou monochlorhydrine du deuxième ordre.

$$C^6H^5ClO^2 = C^6H^8O^6 + HCl - 2H^2O^2.$$

Monochlorhydrine du troisième ordre (1) :

$$C^6H^3Cl = C^6H^8O^6 + HCl - 3H^2O^2.$$

Epidichlorhydrine ou dichlorhydrine du troisième ordre :

$$C^6H^4Cl^2 = C^6H^8O^6 + 2HCl - 3H^2O^2$$

(1) Inconnue.

II.

Hémichlorhydrines du premier et du deuxième ordre (1) :

$$2C^6H^8O^6 + HCl - 1, 2\ H^2O^2.$$

Autre du troisième ordre (2) :

$$2C^6H^8O^6 + HCl - 3\ H^2O^2.$$

Autre du quatrième ordre (3) :

$$2C^6H^8O^6 + HCl - 4\ H^2O^2.$$

III. Chlorhydrines triglycériques (1) :

$$3C^6H^8O^6 + HCl - 1, 2, 3 \ldots,\ H^2O^2.$$

IV. Chlorhydrines tétraglycériques (1) :

$$4C^6H^8O^6 + HCl - 1, 2, 3 \ldots,\ H^2O^2.$$

V. Chlorhydrines pentaglycériques (1) :

$$5C^6H^8O^6 + HCl - 1, 2, 3 \ldots,\ H^2O^2.$$

VI. Chlorhydrines hexaglycériques (1) :

$$6C^6H^8O^6 + HCl - 1, 2 \ldots 9, 10\ H^2O^2.$$

Chlorhydrine hexaglycérique du onzième ordre (4) :

$$6C^6H^8O^6 + HCl - 11\ H^2O^2.$$

VII. Dichlorhydrines triglycériques, etc.

VIII. Acide glycérichlorhydrique (5).

C'est le tableau le plus étendu que l'on puisse tracer aujourd'hui des combinaisons entre la glycérine et un acide monobasique.

---

(1) Inconnues.
(2) Répondrait à l'iodhydrine.
(3) Répondrait à l'hémibromhydrine.
(4) Répondrait à la bromhydrine hexaglycérine.
(5) Entrevu dans la préparation de la monochlorhydrine.

SECTION VII.

COMBINAISONS ENTRE LA GLYCÉRINE ET PLUSIEURS ACIDES SIMULTANÉMENT.

§ 1.

COMBINAISONS ENTRE LA GLYCÉRINE ET LES ACIDES BROMHYDRIQUE ET CHLORHYDRIQUE.

Il peut exister trois combinaisons principales de cette espèce: deux appartiennent à la troisième série et renferment 2 équivalents de l'un des hydracides et un seul équivalent de l'autre; la dernière, qui n'a pas encore été préparée, appartient à la deuxième série; elle renfermerait les deux acides à équivalents égaux.

I. *Bromhydrodichlorhydrine :*

$$C^6H^5Cl^2Br = C^6H^8O^6 + 2\,HCl + HBr - 3\,H^2O^2.$$

1. Ce composé s'obtient en distillant la dichlorhydrine avec du perbromure de phosphore. Il peut être regardé comme formé par l'action de l'acide bromhydrique naissant sur la dichlorhydrine :

$$\underset{\text{Dichlorhydrine.}}{C^6H^6Cl^2O^2} + HBr - H^2O^2 = \underset{\text{Bromhydrodichlorhydrine.}}{C^6H^5Cl^2Br.}$$

On l'isole et on le purifie par des distillations réitérées, en suivant la même marche que pour la trichlorhydrine.

2. C'est un liquide neutre, pesant, éthéré, volatil vers 176 degrés.

Son analyse conduit à la formule $C^6H^5Cl^2Br$.

Ce corps est métamère avec le chlorure de propylène bromé, $C^6H^5Br.Cl^2$.

3. Traitée à 100 degrés par l'oxyde d'argent humide, la bromhydrodichlorhydrine régénère lentement la glycérine. En même temps se produisent un peu d'acide carbonique, dû à

un phénomène d'oxydation, et quelques paillettes cristallines à peine solubles dans l'eau, qui paraissent être du propionate d'argent.

4. Cette production d'acide propionique serait semblable à la transformation du chloroforme en acide formique sous l'influence des alcalis, tout en résultant d'une décomposition analogue à celle qui change en glycérine la bromhydrodichlorhydrine; dans les deux cas, les hydracides s'éliminent avec fixation d'eau :

$$C^6H^5Cl^2Br - 2HCl - HBr + 3H^2O^2 = \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6}.$$

$$C^6H^5Cl^2Br - 2HCl - HBr + 2H^2O^2 = \underset{\text{Acide propionique.}}{C^6H^6O^4}.$$

Seulement, dans le cas où l'acide propionique prend naissance, il y a changement de la fonction chimique, car au lieu d'obtenir un composé alcoolique, on forme un acide; l'intervention de l'oxyde d'argent, base assez puissante, paraît concourir à ce résultat.

II. *Chlorhydrodibromhydrine :*

$$C^6H^5Br^2Cl = C^6H^8O^6 + 2HBr + HCl - 3H^2O^2.$$

1. Ce composé s'obtient en distillant la dibromhydrine avec le perchlorure de phosphore. Il peut être regardé comme formé par l'action de l'acide chlorhydrique naissant sur la dibromhydrine :

$$\underset{\text{Dibromhydrine.}}{C^6H^6Br^2O^2} + HCl - H^2O^2 = \underset{\text{Chlorhydrodibromhydrine}}{C^6H^5Br^2Cl}.$$

On l'isole et on le purifie comme la trichlorhydrine.

2. C'est un liquide neutre, pesant, éthéré, volatil vers 200 degrés.

Son analyse conduit à la formule $C^6H^5Br^2Cl$.

Ce corps est métamère avec le bromure de propylène chloré, $C^6H^5Cl.Br^2$.

3. Traité à 100 degrés par l'oxyde d'argent humide, il régénère la glycérine.

§ 2.

COMBINAISONS ENTRE LA GLYCÉRINE, L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET L'ACIDE ACÉTIQUE OU LES ACIDES ANALOGUES.

Ces combinaisons se préparent en faisant réagir sur la glycérine les deux acides simultanément; on peut recourir à deux procédés différents :

1°. On sature d'acide chlorhydrique gazeux le mélange de glycérine et d'acide maintenu à 100 degrés pendant plusieurs heures. Après un repos de quelques jours, ou même de quelques semaines, on sature par du carbonate de soude. La combinaison neutre se sépare en couche huileuse. Elle est en général tout à fait insoluble dans l'eau et plus dense que ce liquide. Dans le cas où elle est formée par un acide volatil, elle possède une odeur éthérée très-prononcée.

Le corps ainsi obtenu est presque toujours un mélange de plusieurs composés analogues, formés dans des proportions équivalentes différentes et qu'il est nécessaire de séparer par la voie des distillations fractionnées ; on opère cette séparation, soit à feu nu, soit dans le vide.

2°. Au lieu de faire agir sur la glycérine les deux acides libres, on peut les faire agir à l'état naissant, par exemple en attaquant la glycérine par les chlorures acides, tels que les chlorures acétique, butyrique, etc.

On sait, en effet, que ces derniers chlorures, traités par l'eau, régènerent les acides chlorhydrique, acétique, butyrique, etc. :

$$\underset{\text{Chlorure acétique.}}{C^4H^3ClO^2} + \underset{\text{Eau}}{H^2O^2} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Acide chlorhydrique}}{HCl.}$$

Une réaction analogue s'opère aux dépens des éléments de la glycérine et les acides qui tendent à se former demeurent combinés avec elle :

$$\underset{\text{Chlorure acétique.}}{C^4H^3ClO^2} + \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} = \underset{\text{Acétochlorhydrine.}}{C^{10}H^9ClO^6} + H^2O^2.$$

On voit que ce dernier procédé a sur le premier cet avantage de présenter à la glycérine les deux acides en proportion équi-

valente et à l'état naissant. Les produits qu'il fournit varient suivant diverses conditions exposées plus loin.

En se fondant sur l'un ou sur l'autre de ces procédés, on a obtenu des acétochlorhydrines, des acétobromhydrines, des butyrochlorhydrines, des valérochlorhydrines, des stéarochlorhydrines, etc. Parmi ces composés, les seuls qui aient été l'objet d'une étude approfondie (1) sont les acétochlorhydrines et la benzochlorhydrine.

Toutes ces substances complexes sont d'autant plus intéressantes, que leurs analogues se retrouvent dans l'étude des corps gras naturels.

La composition des chlorhydrines doubles donne lieu à une remarque essentielle. En effet, la plupart d'entre elles sont métamères avec certains éthers chlorurés, formés par voie de substitution aux dépens des éthers composés des alcools monoatomiques, et particulièrement aux dépens des éthers de l'alcool propylique. C'est là une circonstance très-digne d'intérêt, car elle conduit à penser que quelques-uns de ces éthers chlorurés, soumis à l'influence des agents de dédoublement par hydratation, pourront donner naissance à la fois à un oxacide, à l'acide chlorhydrique ou à un chlorure équivalent, et en même temps à un composé oxygéné qui jouerait le rôle d'alcool polyatomique. La réaction deviendrait par là comparable à la décomposition des chlorhydrines doubles par les alcalis. Il suffira, pour mettre ce rapprochement en pleine lumière, de citer le dédoublement de l'acétodichlorhydrine, substance dont la formule est la même que celle de l'éther propylacétique bichloré :

$$\underset{\text{Acétodichlorhydrine}}{C^{10}H^8Cl^2O^4} + 3KO + 3HO = \underset{\text{Acétate.}}{C^4H^3O^3, KO} + \underset{\text{Chlorure.}}{2KCl} + \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6}.$$

Un semblable phénomène pourrait résulter, soit de l'identité véritable de deux composés, que jusque-là leur origine tendrait à faire distinguer comme métamères, soit, tout au moins, de l'identité des produits de décomposition fournis par deux

(1) Voir, sur les autres, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 302 ; 1854.

corps réellement distincts, malgré l'identité de leur formule. C'est en vertu de ces relations que certains éthers de l'alcool propylique, par exemple, après avoir échangé de l'hydrogène contre du chlore, fourniront peut-être ensuite du propylglycol ou de la glycérine.

On voit comment l'étude des éthers chlorurés par substitution semble se présenter sous un jour nouveau et inattendu, par suite de leur comparaison avec les combinaisons chlorhydriques doubles et triples de la glycérine.

I. *Acétodichlorhydrine :*

$$C^{10}H^8Cl^2O^4 = C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 + 2\,HCl - 3\,H^2O^2.$$

1. C'est le produit principal de la réaction du chlorure acétique sur la glycérine. Cette réaction est immédiate et extrêmement violente, alors même que l'on opère à froid. Voici comment on l'effectue.

Dans une cornue tubulée et entourée d'eau froide, on verse 250 grammes de glycérine, puis on ajoute, par petites parties, du chlorure acétique jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne donne plus lieu à un dégagement de chaleur ; ceci exige l'emploi d'une très-grande quantité de chlorure acétique. Quand la réaction est terminée, on distille et on recueille séparément ce qui passe depuis 180 degrés jusqu'à 260 degrés environ.

On agite le liquide distillé avec de l'eau, puis avec une solution alcaline. On le fait digérer pendant l'espace d'un jour sur un mélange de chlorure de calcium et de chaux vive, ou même de potasse en morceaux, enfin on le distille. Les premières portions, les plus abondantes, renferment l'acétodichlorhydrine, volatile vers 205 degrés et que l'on purifie par une série de distillations systématiques.

L'acétodichlorhydrine se forme également lorsqu'on fait passer pendant deux ou trois jours du gaz chlorhydrique dans un mélange formé de volumes égaux de glycérine et d'acide acétique cristallisable et maintenu à 100 degrés. Mais ce procédé est peu avantageux, car il fournit surtout de la dichlorhydrine; c'est même le meilleur moyen pour obtenir la dichlorhydrine en grande quantité.

2. L'acétodichlorhydrine est une huile limpide, neutre,

douée d'une odeur fraîche et éthérée qui rappelle celle de l'éther acétique; elle est peu soluble dans l'eau. Elle bout et distille à 205 degrés sans éprouver de décomposition.

L'analyse de ce corps conduit à la formule $C^{10}H^8Cl^2O^4$.

L'acétodichlorhydrine est métamère avec l'acide valérique bichloré, avec l'éther méthylbutyrique bichloré, avec l'éther propylacétique bichloré, etc.

3. Traitée à 100 degrés par une solution aqueuse de baryte, elle se décompose, avec régénération de glycérine et d'acides chlorhydrique et acétique. Mélangée à froid avec l'alcool absolu et l'acide chlorhydrique, elle forme, au bout de quelque temps, de l'éther acétique.

II. *Acétochlorhydrine* :

$$C^{10}H^9ClO^6 = C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 + HCl - 2H^2O^2.$$

1. En même temps que l'acétodichlorhydrine, et comme produit secondaire, on obtient l'acétochlorhydrine.

2. C'est un composé neutre, liquide, incolore, doué d'une odeur analogue au précédent, mais plus faible. Il est volatil aux environs de 250 degrés. Ce corps est métamère avec l'éther éthyllactique chloré et avec l'éther propylglycollique chloré.

III. *Diacétochlorhydrine* :

$$C^{14}H^{11}ClO^8 = C^6H^8O^6 + 2C^4H^4O^4 + HCl - 3H^2O^2.$$

1. Elle prend naissance lorsque l'on fait agir le chlorure acétique sur un mélange à volumes égaux de glycérine et d'acide acétique cristallisable. On distille le produit de la réaction et on recueille séparément les substances volatiles entre 230 et 260 degrés, puis on les soumet à une série de distillations fractionnées. On finit par isoler ainsi la diacétochlorhydrine.

2. C'est un composé neutre, liquide, doué d'une odeur faible. Il est volatil vers 245 degrés. Ce corps est métamère avec l'acide propylsuccinique chloré, avec l'éther propyléthyloxalique chloré, etc.

IV. *Benzochlorhydrine :*

$$C^{20}H^{11}ClO^{6} = C^{6}H^{8}O^{6} + C^{14}H^{6}O^{4} + HCl - 2H^{2}O^{2}.$$

1. Ce composé s'obtient en faisant agir le gaz chlorhydrique sur un mélange de glycérine et d'acide benzoïque. On le purifie comme la benzoïcine.

2. C'est un corps neutre et liquide.

Son analyse conduit à la formule $C^{20}H^{11}ClO^{6}$. Ce corps est métamère avec l'éther propylsalicylique chloré.

Refroidie à — 40 degrés, la benzochlorhydrine se solidifie, mais elle redevient liquide dès que la température s'élève.

3. Traitée par la potasse, elle reproduit de l'acide chlorhydrique, de l'acide benzoïque et de la glycérine.

L'action prolongée de l'oxyde d'argent à 100 degrés n'en élimine pas l'acide chlorhydrique, si ce n'est dans les conditions où elle en effectue complétement la décomposition.

4. Traitée par l'acide chlorhydrique et l'alcool, la benzochlorhydrine forme de l'éther benzoïque et de la glycérine.

5. Si on la chauffe pendant quatre heures à 240 degrés avec l'acide margarique, ce dernier paraît entrer dans la combinaison neutre, sans doute en formant un composé triple (benzomargarochlorhydrine).

§ 3.

COMBINAISONS ENTRE LA GLYCÉRINE ET TROIS ACIDES SIMULTANÉMENT.

La multitude de ces combinaisons est facile à concevoir; il suffira d'en démontrer l'existence par l'étude de quelqu'une d'entre elles qui soit bien nettement caractérisée. Dans cette intention, on s'est attaché de préférence à l'examen du composé formé par l'union simultanée des trois acides chlorhydrique, bromhydrique et acétique avec la glycérine, parce que ce composé est volatil, et dès lors susceptible d'être purifié et obtenu sous forme définie.

Acétochlorhydrobromhydrine :

$$C^{10}H^{8}ClBrO^{4} = C^{6}H^{8}O^{6} + C^{4}H^{4}O^{4} + HCl + HBr - 3H^{2}O^{2}.$$

1. Ce corps s'obtient en traitant la glycérine par un mélange à équivalents égaux de chlorure acétique et de bromure acé-

lique. On opère exactement comme dans la préparation de l'acétodichlorhydrine et on purifie de la même manière.

2. *L'acétochlorhydrobromhydrine* est un liquide neutre, limpide et incolore; elle jaunit très-faiblement sous l'influence de la lumière. Elle est douée d'une odeur faible qui rappelle à la fois l'éther acétique et le bromure d'éthylène.

Ce corps bout vers 228 degrés et distille sans décomposition sensible.

Son analyse conduit à la formule $C^{10}H^{8}ClBrO^{4}$.

Ce composé est métamère avec l'acide valérique chlorobromé, avec l'éther méthylbutyrique chlorobromé, avec l'éther propylacétique chlorobromé, etc.

SECTION VIII.

DÉRIVÉS DIVERS DE LA GLYCÉRINE.

§ 1.

Aux dérivés de la glycérine formés par sa combinaison avec les acides, il faut joindre les dérivés qui peuvent résulter de son union avec les alcools, l'ammoniaque, les métaux; enfin ceux qui sont produits par déshydratation, réduction, oxydation, chloruration, etc. Les lois générales de leur formation ont été déjà signalées à priori. Une étude expérimentale approfondie pourra seule montrer la portée réelle et les limites des prévisions théoriques appliquées, soit à la fonction chimique, soit à l'existence même des dérivés glycériques. C'est pourquoi l'on se bornera ici à quelques détails spéciaux qui semblent nécessaires pour en préciser l'application, et on s'étendra principalement sur les corps qui ont été réellement produits au moyen de la glycérine. Leur nombre est encore peu considérable, mais il se multipliera sans doute extrêmement.

§ 2.

COMBINAISONS DE LA GLYCÉRINE AVEC LES ALCOOLS.

1. La glycérine peut s'unir à 1, 2, 3 équivalents d'un alcool monoatomique, avec élimination de 2, 4, 6 équivalents d'eau,

ce qui donne naissance à des glycérides primaires, secondaires et tertiaires. Voici quelques exemples :

1°. $G + a - H.$

L'exemple le plus simple de ce type n'est pas connu avec la glycérine, mais il a été réalisé avec la mannite : c'est l'éthylmannite.

Un semblable glycéride primaire du premier ordre doit pouvoir jouer encore le rôle d'un alcool diatomique.

2°. $G + 2a - 2H.$

$$C^6H^8O^6 + 2C^4H^6O^2 - 2H^2O^2 = C^{14}H^{16}O^6.$$

Glycérine. Alcool. Diéthyline.

Un tel glycéride secondaire du deuxième ordre doit pouvoir jouer le rôle d'un alcool monoatomique.

3°. $G + 3a - 3H.$

$$C^6H^8O^6 + 3C^6H^6O^2 - 3H^2O^2 = C^{24}H^{20}O^6,$$

Glycérine, Alcool allylique. Triallyline.

2. La glycérine doit pouvoir également se combiner à deux alcools différents et à trois alcools différents.

3. On peut aussi admettre l'existence de composés formés par l'union de la glycérine avec les alcools diatomiques et avec les alcools triatomiques.

En résumé, les formules de tous ces composés rentrent dans les mêmes types que celles des combinaisons neutres de la glycérine avec les acides monobasiques, bibasiques et tribasiques, et leur aptitude à entrer dans de nouvelles combinaisons peut être déduite des mêmes algorithmes. Aussi croit-on inutile de les développer une seconde fois.

4. A côté de ces dérivés éthérés de la glycérine, lesquels sont comparables aux éthers mixtes, on peut admettre l'existence de toute une série d'autres dérivés formés par l'union de la glycérine avec un alcool et un acide simultanément, ou bien avec deux alcools et un acide, ou bien avec un seul alcool et deux acides distincts.

Voici diverses applications de ces prévisions générales; elles concernent des glycérides secondaires du troisième ordre :

$$G + \text{Alcool} + \text{Acide} - 3\,H.$$

On peut ranger dans cette catégorie l'iodhydrine :

$$\begin{array}{ccccccc} G & & \text{Alcool} & & \text{Acide} & & 3\,H. \\ C^6H^8O^6 & + & C^6H^8O^6 & + & HI & - & 3\,H^2O^2; \end{array}$$

et l'éthylépibromhydrine (1) :

$$C^6H^8O^6 + C^4H^6O^2 + HBr - 3\,H^2O^2.$$

Certains de ces composés pourront remplir à la fois une double fonction, à savoir la fonction d'un acide et celle d'un alcool, caractère multiple qui résulte de la propriété polyatomique de la glycérine, et qu'il serait facile de déduire des types généraux.

5. Enfin on conçoit l'existence de certaines combinaisons entre la glycérine et les aldéhydes, ou bien entre la glycérine, les aldéhydes et les acides ou les alcools simultanément.

Parmi ces composés, il en est qui pourront remplir à la fois la fonction d'un aldéhyde et celle d'un alcool, la fonction d'un aldéhyde et celle d'un acide, ou bien même la fonction d'un alcool, celle d'un aldéhyde et celle d'un acide. Ainsi, par exemple, un glycéride secondaire du premier ordre, formé par l'union de la glycérine avec un aldéhyde diatomique et un acide bibasique, pourra simultanément :

1°. Remplir la fonction d'un alcool monoatomique, c'est-à-dire se combiner encore avec 1 équivalent d'un acide quelconque;

2°. Remplir la fonction d'un aldéhyde, soit au point de vue

---

(1) Telle est probablement la nature d'un composé fort volatil obtenu en petite quantité dans la préparation de la dibromhydrine. En effet, d'après sa composition et ses propriétés (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 313; 1856), ce corps peut être regardé comme une éthylépibromhydrine, $C^{10}H^9BrO^2$, impure :

$$\underset{\text{Éthylépibromhydrine,}}{C^{10}H^{9}BrO^{2}} = \underset{\text{Glycérine}}{C^6H^8O^6} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + HBr - 3\,H^2O^2.$$

D'après cette conjecture, il se formerait durant l'action des dissolvants éthérés sur les bromhydrines brutes.

de son oxydabilité, soit au point de vue de son aptitude à s'unir avec l'ammoniaque, avec les bisulfites, etc.

3°. Remplir la fonction d'un acide monobasique.

En résumé, quelles que soient les substances unies avec la glycérine, acides, alcools ou aldéhydes, les formules de toutes leurs combinaisons se rattachent aux mêmes types généraux que les composés formés par les acides, et leur aptitude à entrer dans des combinaisons nouvelles peut être prévue, en se fondant sur les mêmes idées.

Parmi les corps obtenus jusqu'ici et compris dans ces diverses prévisions, les seuls dont il n'ait pas encore été question avec détail, sont deux composés éthérés formés avec des alcools monoatomiques, à savoir la diéthyline et la triéthyline.

I. *Diéthyline :*

$$C^{14}H^{16}O^{6} = C^{6}H^{8}O^{6} + 2C^{4}H^{6}O^{2} - 2H^{2}O^{2}.$$

1. La diéthyline se prépare en chauffant de la glycérine, de l'éther bromhydrique et de la potasse en excès, dans un tube scellé, à 100 degrés, pendant quatre-vingts heures. Dans le tube, après la réaction, on trouve deux couches liquides. La couche inférieure renferme de la glycérine demeurée libre et du bromure de potassium en partie cristallisé; la couche supérieure est un mélange d'éther bromhydrique non décomposé et de diéthyline. Si l'on distille cette dernière couche, l'éther bromhydrique se sépare à 40 degrés, et la température s'élève presque aussitôt à 191 degrés, point auquel elle se fixe.

2. On obtient ainsi une huile limpide et incolore, assez mobile, douée d'une odeur éthérée légère, avec une nuance poivrée.

L'analyse conduit à la formule $C^{14}H^{16}O^{6}$. La diéthyline est métamère avec l'éther formique trialcoolique (t. I, p. 199).

La densité de la diéthyline est égale à 0,92. Elle bout à 191 degrés.

Refroidie à — 40 degrés, sa fluidité n'est pas modifiée. Elle est peu ou point soluble dans l'eau.

3. Chauffée avec de la chaux pure dans un tube fermé par un bout, avec la précaution de faire retomber le liquide sur la chaux incandescente, elle dégage une forte odeur d'acroléine.

4. Distillée avec un mélange de 1 partie d'acide sulfurique et de 8 parties d'acide butyrique, la diéthyline produit de l'éther butyrique. Il est probable que la glycérine se régénère en même temps et demeure unie à l'acide sulfurique, sous la forme d'acide glycérisulfurique.

II. *Triallyline :*

$$C^{24}H^{20}O^{6} = C^{6}H^{8}O^{6} + 3\,C^{6}H^{6}O^{2} - 3\,H^{2}O^{2}.$$

1. La triallyline se prépare en chauffant à 100 degrés dans des vases scellés un mélange de potasse, de glycérine et d'éther allyliodhydrique.

2. C'est un liquide oléagineux, soluble dans l'éther, volatil vers 232 degrés, doué d'une odeur vireuse et désagréable, analogue à celle de certaines Ombellifères.

§ 3.

COMBINAISONS DE LA GLYCÉRINE AVEC L'AMMONIAQUE.

1. Les formules de ces combinaisons peuvent être déduites facilement du caractère triatomique de la glycérine, joint au caractère tétratomique de l'ammoniaque. Elles appartiennent à trois séries principales, dérivées de 1, 2, 3 équivalents d'ammoniaque.

Première série : Monammines. — A 1 équivalent d'ammoniaque, on peut concevoir unis 1, 2, 3, 4 équivalents de glycérine, avec élimination de 2, 4, 6, 7 équivalents d'eau. Les composés ainsi formés répondent aux alcalis alcooliques proprement dits; la glycérine y joue le rôle d'alcool monoatomique :

Base primaire...............	$N + G - H$,
Base secondaire...........	$N + 2\,G - 2\,H$,
Base tertiaire...............	$N + 3\,G - 3\,H$,
Base de la quatrième espèce	$N, (HO) + 4\,G - 4\,H$.

On peut remplacer ici la glycérine, équivalent pour équivalent, par des alcools ordinaires, *a* :

Base secondaire.	$N + G + a - 2\,H$,
Base tertiaire ...	$N + 2\,G + a - 3\,H$,
Base tertiaire ...	$N + G + a + a' - 3\,H$,
Etc.	

Le seul exemple connu dans la première série est le suivant :

$$C^6H^9AzO^4 = AzH^3 + C^6H^8O^6 - H^2O^2.$$
Glycéramminе. 1. Glycérine.

Deuxième série : Diammines. — A 2 équivalents d'ammoniaque, on peut concevoir unis 1, 2, 3, 4 équivalents de glycérine, avec élimination de 2.2, 2.4, 2.6, 2.7 équivalents d'eau. Dans ces alcalis, la glycérine joue le rôle d'alcool diatomique; ce sont des diammines, probablement aptes à saturer 2 équivalents d'acide et analogues aux alcalis dérivés des corps dinitrés ou des glycols :

Diammine primaire...... $2N + G - 2.1H$,
Diammine secondaire.... $2N + 2G - 2.2H$, ou $N + G - 2H$,
Diammine tertiaire...... $2N + 3G - 2.3H$,
Diammine de la 4e espèce. $2N, (2HO) + 4G - 2.4H$.

On peut remplacer en partie la glycérine, soit par un même nombre d'équivalents d'alcools diatomiques, B, soit par un nombre double d'équivalents d'alcools monoatomiques, a :

Diammine secondaire... $2N + G + B - 2.2H$,
Autre............... $2N + G + 2a - 2.2H$,
Etc.

soit enfin par le même nombre d'équivalents d'alcools monoatomiques (1) :

Diammine secondaire... $2N + G + a - 2.2H$,
Etc.

La plupart de ces alcalis sont si compliqués, que leurs sels auront sans doute la propriété de se partager aisément en deux portions distinctes, l'une formée par des sels ammoniacaux proprement dits, l'autre par des alcalis nouveaux.

Troisième série : Triammines. — A 3 équivalents d'ammoniaque, on peut concevoir unis 1, 2, 3, 4 équivalents de glycérine, avec séparation de 3.2, 3.4, 3.6, 3.7 équivalents d'eau.

(1) *Voir* ce qui a été dit p. 43 et suivantes.

La glycérine joue ici son rôle complet et fournit probablement des alcalis triatomiques, aptes à saturer 3 équivalents d'acide :

$$3N + G - 3.1H,$$
$$3N + 2G - 3.2H,$$
$$3N + 3G - 3.3H, \quad \text{ou} \quad N + G - 3H,$$
$$3N, (3HO) + 4G - 3.4H.$$

On pourra remplacer chaque équivalent de glycérine, soit par un même nombre d'équivalents d'alcools triatomiques, soit par $\frac{3}{2}$ équivalents d'alcools diatomiques, c'est-à-dire 2 G par 3 B, soit 3 équivalents d'alcools monoatomiques, c'est-à-dire G par $3a$, soit par le même nombre d'équivalents diatomiques (G par B), soit enfin par un nombre double, ou égal, d'équivalents monoatomiques (G par $2a$, ou par a).

Si les formules de ces alcalis sont faciles à calculer à priori, leur existence même exige une vérification expérimentale toute spéciale, car au lieu d'obtenir leurs sels, on devra souvent trouver seulement les produits de leurs dédoublements, c'est-à-dire des sels ammoniacaux et des alcalis nouveaux.

On peut cependant citer un exemple qui rentre dans les mêmes types généraux ; il s'agit d'un alcali obtenu dans la réaction de l'iodoforme sur la triéthylphosphine (1) et qui réalise un type analogue à celui d'une triammine de la quatrième espèce :

$$3N, (3HO) + G + 3.3a - 3.4H.$$

2. Les rapports précédents ne représentent pas tous les cas possibles.

En effet, chacun des corps gras neutres de la première série, étant apte à jouer le rôle d'alcool diatomique, pourra s'unir, soit à 1, soit à 2 équivalents d'ammoniaque, suivant les mêmes rapports généraux que les alcools diatomiques ; et chacun des corps neutres de la deuxième série, apte à jouer le rôle d'alcool monoatomique, s'unira à 1 équivalent d'ammoniaque suivant les mêmes rapports généraux que les alcools monoatomiques. La variété des composés qui pourront être formés ainsi

(1) HOFMANN, *Comptes rendus*, t. XLIX, p. 928 ; 1859.

est immense, surtout si l'on y joint leurs dérivés, tels que les amides qui résulteront de leur union avec les acides, avec les aldéhydes, avec les acétones, etc.

Ces divers amides pourront même, en raison du caractère polyatomique de la glycérine, remplir à la fois plusieurs fonctions chimiques distinctes, pourvu qu'elles ne soient pas contradictoires. Ainsi, un même corps pourra jouer à la fois le rôle d'un amide ou d'un alcali et celui d'un aldéhyde, c'est-à-dire qu'il pourra, dans certaines circonstances, s'oxyder, s'unir aux bisulfites, à l'ammoniaque, etc., à la façon d'un aldéhyde, et, dans d'autres circonstances, fonctionner à la façon d'un alcali ou d'un amide véritable. Un exemple de cet ordre est fourni par l'étude de l'isatine, l'un des dérivés de l'indigo.

3. Sans s'étendre davantage sur ce point, on rappellera seulement les formules de trois dérivés glycériques réellement obtenus, afin de montrer comment elles se rattachent aux types qui viennent d'être signalés.

Ce sont les composés $C^{12}H^9Br^2P$ (1), $C^{12}H^9Br^2Az$ (2) et $C^{12}H^{12}BrAzO^4$ (3).

Le premier peut être regardé comme produit par l'union du phosphure d'hydrogène, PH^3, avec l'épibromhydrine, $C^6H^5BrO^2$, jouant ici le rôle d'alcool monoatomique. Il est analogue à une base secondaire de la première série, $N + 2a - 2H$:

$$PH^3 + 2C^6H^5BrO^2 - 2H^2O^2 = C^{12}H^9Br^2P.$$

Le corps $C^{12}H^9Br^2Az$ représente précisément cette base secondaire :

$$AzH^3 + 2C^6H^5BrO^2 - 2H^2O^2 = C^{12}H^9Br^2Az.$$

Quant au composé $C^{12}H^{12}BrAzO^4$, il n'est pas alcalin; ses propriétés ne sont pas non plus celles d'un bromhydrate; mais

(1) BERTHELOT et DE LUCA, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 315; 1856.
(2) MAXWELL SIMPSON, *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 270; 1858.
(3) BERTHELOT et DE LUCA, *loco citato*, p. 317; 1856.

on pourrait le regarder comme une sorte d'amide, dérivé par voie de déshydratation du bromhydrate d'une base secondaire de la première série, N + 2G — 2H.

Diglycérammine (inconnue) :

$$AzH^3 + 2C^6H^8O^6 - 2H^2O^2 = C^{12}H^{15}AzO^8,$$

Bromhydrate :

$$C^{12}H^{15}AzO^8, HBr,$$

Amide correspondant :

$$C^{12}H^{15}AzO^8, HBr - 2H^2O^2 = C^{12}H^{12}AzBrO^4.$$

Cette conjecture explique à la fois la formation de ce composé, sa neutralité et sa résistance aux agents de double décomposition. C'est le premier exemple d'un amide dérivé d'un hydracide.

On n'a pas cherché à reproduire la glycérine avec ces trois composés, non plus qu'avec la glycérammine.

4. L'ensemble des formules générales qui viennent d'être exposées relativement aux dérivés ammoniacaux de la glycérine, n'a été vérifié jusqu'ici que dans un si petit nombre de cas, qu'on ne saurait encore s'appuyer sur ces formules avec une certitude suffisante. Mais ce sont des guides qui peuvent rendre quelques services, pourvu qu'on les suive sans s'y assujettir aveuglément. Dans tous les cas, il a paru nécessaire de les développer dans toute leur généralité abstraite, afin de donner quelque idée de la variété des dérivés possibles des alcools polyatomiques et des matières sucrées, variété qui trouvera sans doute plus d'une application dans l'étude des alcalis naturels.

Glycérammine :

$$C^6H^9AzO^4 = C^6H^8O^6 + AzH^3 - H^2O^2.$$

1. Voici quelques détails sur la glycérammine, l'alcali le plus simple parmi ceux qui appartiennent à ces diverses séries.

Pour préparer cette substance, on dirige un courant de gaz ammoniac dans un mélange de dibromhydrine et d'alcool absolu; la dibromhydrine s'attaque, la moitié de son brome s'élimine sous forme de bromhydrate d'ammoniaque, et le reste

forme un bromhydrate de glycérammine, en fixant en même temps les éléments de l'eau (1) :

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^6Br^2O^2 \\ \text{Dibromhydrine.} \\ +2AzH^3+H^2O^2 \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} C^6H^9AzO^4, HBr \\ \text{Glycérammine} \\ +AzH^3, HBr. \end{array}\right.$$

2. La glycérammine est liquide, très-soluble dans l'eau et dans l'éther. L'éther ne l'enlève pas à sa dissolution aqueuse; mais si l'on décompose son bromhydrate par une solution de potasse extrêmement concentrée, la glycérammine se sépare sous forme huileuse; ajoute-t-on un peu d'eau, elle se redissout aussitôt.

3. Son chlorhydrate est déliquescent, ou plutôt extrêmement hygrométrique; il se dissout lentement et entièrement dans l'alcool absolu. Chauffé, il noircit et se décompose, en répandant une forte odeur de corne brûlée.

4. Le chlorure double de platine et de glycérammine se présente en grains orangés, solubles dans l'eau pure ou alcoolisée, mais insolubles dans un mélange d'alcool et d'éther.

Son analyse conduit à la formule $C^6H^9AzO^4, HCl, PtCl^2$.

5. On remarquera que la glycérammine a fourni le premier exemple d'un alcali très-oxygéné dérivé d'un alcool polyatomique.

§ 4.

COMBINAISONS DE LA GLYCÉRINE AVEC LES MÉTAUX.

Les seules combinaisons qui aient été obtenues jusqu'à présent sont celles que la glycérine forme avec les oxydes métalliques. On les prépare :

1°. Par l'action des métaux alcalins sur la glycérine, qu'ils attaquent avec dégagement d'hydrogène;

2°. Par l'action sur la glycérine des bases énergiques, telles que la potasse, la baryte, la chaux, l'oxyde de plomb. Les combinaisons de la glycérine avec les trois derniers oxydes

(1) Cette eau tire son origine de quelque réaction secondaire qui n'a pas été déterminée.

sont peu solubles dans l'eau alcoolisée. Aucune n'a été analysée.

Il est probable que ces composés répondent à trois types fondamentaux renfermant pour 1 équivalent de glycérine, 1, 2, 3 équivalents de base, et à divers types secondaires, analogues aux composés mannitiques et sucrés, lesquels renfermeraient plusieurs équivalents de glycérine par 1 équivalent de base.

Les composés glycériques analogues aux radicaux métalliques composés n'ont pas encore été obtenus.

§ 5.

DÉRIVÉS DE LA GLYCÉRINE OBTENUS PAR DÉSHYDRATATION.

1. L'alcool ordinaire, en perdant les éléments de l'eau, forme deux composés, l'éther, C^4H^5O, et l'éthylène, C^4H^4.

A ces deux corps peuvent répondre six dérivés glycériques, à savoir :

La glycérine anhydre	$C^6H^7O^5 = C^6H^8O^6 - HO$
Le glycéride proprement dit	$C^6H^6O^4 = C^6H^8O^6 - 2HO$
L'éther glycérique	$C^6H^5O^3 = C^6H^8O^6 - 3HO$
L'acroléine	$C^6H^4O^2 = C^6H^8O^6 - 4HO$
L'acrylide	$C^6H^3O = C^6H^8O^6 - 5HO$
Le glycérène	$C^6H^2 = C^6H^8O^6 - 6HO$

Les trois premiers composés sont ceux que l'on peut concevoir unis respectivement aux oxacides anhydres dans les trois séries normales :

Monacétine	$C^{10}H^{10}O^8 = C^4H^3O^3, C^6H^7O^5$
Diacétine	$C^{14}H^{12}O^{10} = (C^4H^3O^3)^2, C^6H^6O^4$
Triacétine	$C^{18}H^{14}O^{12} = (C^4H^3O^3)^3, C^6H^5O^3$

Si l'on cherchait à représenter les corps gras neutres au moyen des oxacides hydratés et des hydracides, comme on peut le faire pour les éthers, au lieu des trois corps précédents, ce seraient les trois composés $C^6H^6O^6$, $C^6H^4O^2$, C^6H^2,

coup d'œil de l'examen de leurs formules, par exemple, sur celles qui existent entre la mannitane, la dulcitane, la pinite et la quercite.

Cette isomérie ne s'observe pas seulement entre les principes sucrés eux-mêmes ; elle se poursuit jusque dans leurs dérivés. C'est ainsi que la mannitane, la dulcitane, la pinite et la quercite, en s'unissant avec les acides, forment quatre séries parallèles de dérivés également isomériques, aussi nombreux dans chacune de ces séries que les corps gras neutres naturels et artificiels qui dérivent de la glycérine. Tous ces composés isomères sont tellement semblables, qu'on pourrait les confondre, s'ils ne se distinguaient essentiellement par la nature des principes sucrés qui ont concouru à leur formation et qu'ils sont aptes à régénérer. Des relations isomériques analogues existent probablement entre les divers composés, soit naturels, soit artificiels, qui résultent, comme les corps gras neutres, de l'union des acides avec les sucres proprements dits.

Le présent chapitre sera consacré à l'étude des principes analogues à la mannite et de leurs dérivés. Il comprendra les objets suivants (1) :

Section II. — Mannite et ses dérivés.
Section III. — Dulcite et ses dérivés.
Section IV. — Pinite et ses dérivés.
Section V. — Quercite et ses dérivés.
Section VI. — Mélampyrite et ses dérivés.
Section VII. — Erythrite et ses dérivés.

---

(1) Les matériaux de ce chapitre sont puisés presque entièrement dans les Mémoires suivants :

Berthelot, Sur les combinaisons des matières sucrées avec les acides (mannite, dulcite, pinite, quercite, érythrite, etc.,) *Comptes rendus*, t. XLI, p. 452 ; 185– et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 297 ; 1856.

Note sur la solubilité de la chaux dans les dissolutions de mannite, même Recueil, t. XLVI, p. 177 ; 1856.

Sur la pinite, même Recueil, t. XLVI, p. 76 ; 1856.

Sur les combinaisons de l'acide tartrique avec les matières sucrées, même Recueil, t. LIV, p. 74 ; 1858.

Sur la fermentation alcoolique, même Recueil, t. L, p. 322 ; 1857.

Transformation de la mannite en un sucre proprement dit, même Recueil, t. L, p. 369 ; 1857.

Expériences inédites.

5. L'acroléine, $C^6H^4O^2$, est identique avec l'aldéhyde allylique et s'obtient en déshydratant la glycérine par les acides ou par la chaleur (1). On ne l'a point métamorphosée à son tour en glycérine. Peut-être la glycérine, déshydratée par d'autres méthodes, pourrait-elle fournir un composé isomère avec l'acroléine, mais s'en distinguant par son aptitude à reproduire facilement les glycérides, et par des propriétés analogues à celles d'un alcool monatomique.

6. L'acrylide, C^6H^3O, et le glycérène, C^6H^2, sont inconnus; mais à la formation des composés produits en vertu d'une déshydratation plus profonde, semblent se rapporter diverses matières humoïdes engendrées aux dépens de la glycérine, sous l'influence des acides minéraux (2). Ces substances rappellent celles qui dérivent des sucres sous l'influence des mêmes agents.

Il est probable qu'elles sont les produits d'une déshydratation très-avancée de la glycérine; mais leur fixité indique qu'elles ont subi une condensation moléculaire, et que leur équivalent doit être beaucoup plus élevé que celui de la matière primitive. On n'a point encore tenté de revenir de ces corps à la glycérine.

7. Les dérivés précédents, produits par déshydratation, ne sont pas les seuls dont on puisse prévoir l'existence. En effet, si la glycérine, alcool triatomique, peut perdre depuis 1 jusqu'à 6 équivalents d'eau, les corps gras neutres de la première série, sortes d'alcools diatomiques, pourront perdre 1, 2, 3, 4 équivalents d'eau, en formant des dérivés particuliers. L'épichlorhydrine, dérivé de la monochlorhydrine,

$$\underset{\text{Épichlorhydrine}}{C^6H^5ClO^2} = \underset{\text{Monochlorhydrine.}}{C^6H^7ClO^4} - H^2O^2,$$

et l'épibromhydrine, $C^6H^5BrO^2$, dérivé de la monobromhydrine, sont des exemples de ce genre de composés. Toutes deux régénèrent la glycérine.

8. Les composés neutres de la deuxième série, sortes d'alcools monoatomiques, formés par l'union de 1 équivalent de

(1) Brandes et Redtenbacher, cités dans Gmelin, *Handbuch der Chemie*, t. V, p. 84; édition de 1852.

(2) *Voir* p. 20.

glycérine avec 2 équivalents du même acide, ou avec deux acides différents, pourront perdre 1 ou 2 équivalents d'eau.

L'épidichlorhydrine, dérivé de la dichlorhydrine,

$$C^6H^4Cl^2 = C^6H^6Cl^2O^2 - H^2O^2,$$

fournit un exemple de ce genre de composés.

Elle régénère la glycérine.

§ 6.

DÉRIVÉS DE LA GLYCÉRINE OBTENUS PAR RÉDUCTION.

On peut obtenir :

1°. Des carbures d'hydrogène;

2°. Des dérivés oxygénés de la glycérine;

3°. Des dérivés des combinaisons glycériques.

I. *Carbures d'hydrogène.*

A la glycérine	$C^6H^8O^6$
répondent le propionène	C^6H^8
le propyle	C^6H^7
le propylène	C^6H^6
l'allyle	C^6H^5
l'allylène	C^6H^4
le glycéryle	C^6H^3
Joignons-y, pour compléter cette liste, le glycérène	C^6H^2

1°. Le propionène, C^6H^8, s'obtient par une suite de réactions très-simples et déjà signalées. On élimine tout l'oxygène de la glycérine en formant la trichlorhydrine, $C^6H^5Cl^3$, puis on y remplace le chlore par de l'hydrogène.

2°. Le propyle, C^6H^7, peut être formé avec la glycérine; car il dérive de l'alcool propylique, et ce dernier dérive du propylène, qu'il est facile d'obtenir au moyen de la glycérine.

3°. Le propylène, C^6H^6, peut être produit, soit en traitant la trichlorhydrine par l'hydrogène naissant, soit en distillant l'épibromhydrine avec du bromure de phosphore, soit en traitant la glycérine par l'iodure de phosphore, soit enfin, en transformant par réduction l'éther allyliodhydrique, produit principal de cette dernière réaction.

4°. L'allyle, C^6H^5, se forme en décomposant par le sodium

chauffée à 120 degrés pendant plusieurs heures sans changer de poids.

5. *Acides.* — La mannite, chauffée à 100 degrés avec l'acide sulfurique concentré, se colore à peine et forme une combinaison particulière.

Elle n'absorbe pas sensiblement, même à 100 degrés, l'acide chlorhydrique gazeux, mais elle se combine lentement à 100 degrés avec le même acide, pourvu qu'on l'emploie à l'état de solution aqueuse concentrée.

Chauffée pendant plusieurs heures entre 200 et 250 degrés, avec les acides acétique, butyrique, benzoïque, stéarique, etc., la mannite forme des combinaisons neutres, semblables aux corps gras neutres. La proportion de mannite qui se combine ainsi n'est jamais considérable. A 100 degrés, on n'obtient que des traces des mêmes combinaisons. Le concours de l'acide sulfurique peut en provoquer à froid la formation, du moins lorsqu'on opère avec l'acide butyrique; mais le composé qui prend naissance retient une portion de l'acide sulfurique auxiliaire, lequel demeure combiné à l'état neutre.

L'acide tartrique forme, à 100 degrés, de l'acide mannitartrique; l'acide phosphorique produit, à 150 degrés, de l'acide manniphosphorique, lequel est très-peu abondant.

L'acide nitrique fumant, mêlé d'acide sulfurique, engendre facilement, en abondance, et dès la température ordinaire, de la mannite nitrique.

La mannite, chauffée à 100 degrés avec l'acide oxalique, en détermine lentement la décomposition, exactement de la même manière que la glycérine : de l'acide carbonique pur, exempt d'oxyde de carbone, se dégage, tandis que de l'acide formique se forme simultanément et demeure uni ou mélangé avec la mannite. Aucun composé vraiment neutre et doué de quelque stabilité ne prend naissance dans cette réaction.

6. *Bases.* — La mannite se combine, comme le font la glycérine et les sucres, avec les bases puissantes (potasse, chaux, baryte, strontiane, magnésie, oxyde de plomb) (1).

Sa solution aqueuse concentrée dissout la chaux en quantité

(1) RIEGEL cité dans le Rapport annuel présenté en 1842 par Berzelius, p. 160, traduction française. — UBALDINI, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVII, p. 213; 1859.

2°. Chaque corps de la deuxième série, sorte d'alcool monoatomique, doit pouvoir perdre 2 équivalents d'oxygène, d'où résulteront sans doute des dérivés nouveaux, identiques, ou métamères avec les éthers du propylglycol :

$$C^6H^6Br^2O^2 - O^2 = C^6H^6Br^2.$$

Dibromhydrine. Propylglycol dibromhydrique.

3°. De même les glycérides primaires du deuxième ordre fourniront probablement des dérivés identiques ou métamères avec les éthers de l'alcool allylique :

$$C^6H^5BrO^2 - O^2 = C^6H^5Br.$$

Epibromhydrine. Ether allylbromhydrique.

§ 7.

DÉRIVÉS DE LA GLYCÉRINE OBTENUS PAR OXYDATION.

I. *Aldéhydes.*

A la glycérine, $C^6H^8O^6$, peuvent répondre :

1°. Trois aldéhydes renfermant 6 équivalents d'oxygène et formés par élimination de 2, 4, 6 équivalents d'hydrogène :

$$C^6H^6O^6, \quad C^6H^4O^6, \quad C^6H^2O^6.$$

Ces aldéhydes seront sans doute triatomiques, c'est-à-dire aptes à s'unir à 3 équivalents de bisulfites et à jouer le même rôle que 3 équivalents d'aldéhyde ordinaire.

L'existence de semblables aldéhydes n'est pas sans analogie, malgré le nombre d'équivalents d'oxygène qu'ils renferment Car on est fondé à assimiler aux aldéhydes un corps bien plus oxygéné encore et représenté par la formule $C^{20}H^{10}O^{10}$ (1).

Cependant une réserve est ici nécessaire. Il est possible que ces composés renferment une proportion d'oxygène trop forte pour jouer le rôle d'aldéhydes et soient des acides véritables. Dans ce cas, l'acide lactique représenterait le premier d'entre eux.

(1) C'est le corps désigné jusqu'ici sous le nom d'acide opianique. Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 77.

2°. Deux aldéhydes diatomiques à 4 équivalents d'oxygène, formés en enlevant aux aldéhydes précédents 2 équivalents d'eau, suivant une dérivation comparable à celle qui rattache les glycérides du deuxième ordre à ceux du premier ordre :

$$C^6H^4O^4, \quad C^6H^2O^4.$$

Ces aldéhydes seraient analogues au glyoxal et à l'aldéhyde salicylique.

3°. Un aldéhyde monoatomique formé en enlevant au premier aldéhyde 4 équivalents d'eau, suivant une dérivation comparable à celle qui rattache les glycérides du troisième ordre à ceux du premier ordre :

$$C^6H^2O^2.$$

4°. Chaque corps gras neutre, ou composé de la première série, sorte d'alcool diatomique, pourra devenir à ce titre l'origine de quatre aldéhydes correspondants, et chaque composé de la deuxième série, sorte d'alcool monoatomique, pourra donner naissance à un aldéhyde.

Cette espèce particulière de composés serait analogue à l'hélicine et à la benzohélicine, premiers produits de l'oxydation de la salicine et de la populine; on sait que ces derniers principes sont des substances complexes, analogues aux corps gras neutres par leur constitution (1).

Aucun des aldéhydes dérivés de la glycérine n'a été préparé jusqu'à présent.

II. *Acides*.

1. A la glycérine, $C^6H^8O^6$, répondent les acides exprimés par la formule, $C^6H^8O^6 - nH^2 + mO^2$. Ces acides ne paraissent pas différer de ceux qui dérivent des alcools proprement dits. En voici la liste théorique :

$n = 1$. $m = 0, 1, 2, 3, \ldots$

Acide lactique	$C^6H^6O^6$
Acide glycérique	$C^6H^6O^8$
Acide inconnu	$C^6H^6O^{10}$

(1) Voir t. I, p. 442.

$n = 2.$ $m = 0, 1, 2, 3, \ldots$

Acide pyruvique ou isomère..........	$C^6H^4O^6$
Acide malonique ou isomère.......	$C^6H^4O^8$
Acide tartronique ou isomère..........	$C^6H^4O^{10}$

$n = 3.$ $m = 0, 1, 2, 3, \ldots$

Acide inconnu..................	$C^6H^2O^6$
Acide inconnu..................	$C^6H^2O^8$
Acide mésoxalique ou isomère......	$C^6H^2O^{10}$

Parmi ces corps, l'acide glycérique a été obtenu directement (1), en oxydant la glycérine par l'acide nitrique; et l'acide lactique a été produit en dédoublant l'acide glycérique sous l'influence de la potasse. Aucun autre acide de ce groupe n'a été formé jusqu'ici avec la glycérine.

On n'a point cherché à revenir de l'acide lactique ou de l'acide glycérique à la glycérine génératrice.

2. On conçoit encore l'existence d'acides formés par l'oxydation intégrale des glycérides primaires et secondaires.

§ 8.

DÉRIVÉS DE LA GLYCÉRINE OBTENUS PAR SUBSTITUTION.

La formation de ces dérivés serait analogue à celle des éthers chlorurés, bromurés, sulfurés, etc., mais ils sont à peine entrevus. Les seuls connus sont un dérivé bromé de la glycérine anhydre, $C^6H^7O^5$, ou $C^{12}H^{14}O^{10}$ (2) :

$$C^{12}H^{11}Br^3O^{10} = C^{12}H^{14}O^{10} + Br^3 - H^3,$$

et divers dérivés chlorés de la stéarine, de l'oléine, etc. (3).

(1) DEBUS, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 36.; 1858.

(2) PELOUZE, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXIII, p. 19; 1836.

(3) LEFORT, *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. XXIV, p. 113; 1853.

Les formules de ces dérivés chlorés doivent être rectifiées d'après celles des corps gras neutres générateurs, lesquelles étaient inconnues à l'époque du travail cité ici.

CHAPITRE II.

MANNITE ET PRINCIPES SUCRÉS ANALOGUES.

SECTION PREMIÈRE.

GÉNÉRALITÉS.

Voici la liste des principes sucrés qui seront étudiés dans ce chapitre :

Mannite	$C^6H^7O^6$	ou	$C^{12}H^{14}O^{12}$
Mannitane	$C^6H^6O^5$	ou	$C^{12}H^{12}O^{10}$
Dulcite	$C^6H^7O^6$	ou	$C^{12}H^{14}O^{12}$
Dulcitane	$C^6H^6O^5$	ou	$C^{12}H^{12}O^{10}$
Pinite	$C^6H^6O^5$	ou	$C^{12}H^{12}O^{10}$
Quercite	$C^6H^6O^5$	ou	$C^{12}H^{12}O^{10}$
Mélampyrite			$C^{12}H^{15}O^{13}$
Erythrite			$C^{12}H^{15}O^{12}$
Indiglucite (1)	$C^6H^5O^6$	ou	$C^{12}H^{10}O^{12}$

Il est facile de saisir l'analogie de ces formules avec celle de la glycérine .... $C^6H^8O^6$ ou $\frac{1}{2}$ $C^{12}H^{16}O^{12}$ et avec celles des sucres .... $C^{12}H^{12}O^{12}$

Ces principes jouent le rôle d'alcools polyatomiques : si l'on rapporte leur formule à 12 équivalents de carbone, ce seront des alcools hexatomiques. Leurs propriétés générales ont été définies plus haut (p. 9), on croit inutile d'y revenir. Il suffira d'insister sur les relations d'isomérie qui résultent au premier

(1) Ce principe est à peine connu et mentionné ici seulement pour mémoire. Il a été obtenu par le dédoublement d'un composé renfermé dans les sucs végétaux qui fournissent l'indigo. *Voir* Schunck, dans *Jahresb. von Liebig für* 1855, p. 662 et 664, et même Recueil, *für* 1858, p. 470. Ce savant le désigne sous le nom d'*indiglucine*.

coup d'œil de l'examen de leurs formules, par exemple, sur celles qui existent entre la mannitane, la dulcitane, la pinite et la quercite.

Cette isomérie ne s'observe pas seulement entre les principes sucrés eux-mêmes ; elle se poursuit jusque dans leurs dérivés. C'est ainsi que la mannitane, la dulcitane, la pinite et la quercite, en s'unissant avec les acides, forment quatre séries parallèles de dérivés également isomériques, aussi nombreux dans chacune de ces séries que les corps gras neutres naturels et artificiels qui dérivent de la glycérine. Tous ces composés isomères sont tellement semblables, qu'on pourrait les confondre, s'ils ne se distinguaient essentiellement par la nature des principes sucrés qui ont concouru à leur formation et qu'ils sont aptes à régénérer. Des relations isomériques analogues existent probablement entre les divers composés, soit naturels, soit artificiels, qui résultent, comme les corps gras neutres, de l'union des acides avec les sucres proprement dits.

Le présent chapitre sera consacré à l'étude des principes analogues à la mannite et de leurs dérivés. Il comprendra les objets suivants (1) :

SECTION II. — Mannite et ses dérivés.

SECTION III. — Dulcite et ses dérivés.

SECTION IV. — Pinite et ses dérivés.

SECTION V. — Quercite et ses dérivés.

SECTION VI. — Mélampyrite et ses dérivés.

SECTION VII. — Erythrite et ses dérivés.

---

(1) Les matériaux de ce chapitre sont puisés presque entièrement dans les Mémoires suivants :

BERTHELOT, Sur les combinaisons des matières sucrées avec les acides (mannite, dulcite, pinite, quercite, érythrite, etc.,) *Comptes rendus*, t. XLI, p. 452 ; 1855; et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 297 ; 1856.

Note sur la solubilité de la chaux dans les dissolutions de mannite, même Recueil, t. XLVI, p. 177 ; 1856.

Sur la pinite, même Recueil, t. XLVI, p. 76 ; 1856.

Sur les combinaisons de l'acide tartrique avec les matières sucrées, même Recueil, t. LIV, p. 74 ; 1858.

Sur la fermentation alcoolique, même Recueil, t. L, p. 322 ; 1857.

Transformation de la mannite en un sucre proprement dit, même Recueil, t. L, p. 369 ; 1857.

Expériences inédites.

SECTION II.

MANNITE ET SES DÉRIVÉS.

§ 1.

MANNITE : $C^{12}H^{14}O^{12} = 2C^6H^7O^6 = 2(C^6H^6O^5, HO)$.

1. La mannite est un principe immédiat formé sous l'influence de la végétation. Pour l'extraire (1), il suffit de traiter par les dissolvants la manne, exsudation fournie par diverses espèces de frênes. On a trouvé la mannite dans plusieurs autres végétaux.

2. La mannite se produit parfois dans des conditions artificielles, mais que l'on ne sait pas jusqu'à présent réaliser à volonté, par exemple, durant les fermentations lentes du sucre (fermentations visqueuse, lactique, etc.) (2).

On peut concevoir quelque espérance de la former synthétiquement, si l'on observe que le bromure d'allyle bromé, $C^6H^4Br^3$, présente, vis-à-vis de la mannite, $C^6H^7O^6$, les mêmes relations de formule que la tribromhydrine, $C^6H^5Br^3$, vis-à-vis de la glycérine, $C^6H^8O^6$. Il suffirait peut-être, pour obtenir la mannite, d'éliminer tout le brome du premier composé sous forme d'acide bromhydrique, en fixant à la place les éléments de l'eau :

$$\underset{\text{Bromure d'allyle bromé.}}{C^6H^4Br^3} - 3HBr + 3H^2O^2 = \underset{\text{Mannite}}{C^6H^7O^6}.$$

3. La mannite cristallise en prismes rhomboïdaux droits (3)

(1) PROUST, *Annales de Chimie*, t. LVII, p. 143; 1806.

LIEBIG, Sur la formule de la mannite, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LV, p. 140; 1833.

La fonction chimique véritable que remplit la mannite, à savoir celle d'un alcool polyatomique, a été découverte par BERTHELOT, *Comptes rendus*, t. XLI, p. 452; 1855.

(2) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 85; 1856.

(3) *Voir* les mesures dans SCHABUS, *Bestimmung der Krystallgestalten*, etc., 1855, p. 87 et fig. 81, 82.

ordinairement très-fins, doués d'un éclat soyeux et parfois réunis en groupes radiés qui s'assemblent autour d'un centre commun. Son goût est faiblement sucré. Elle ne possède pas de pouvoir rotatoire.

Elle se dissout à 18 degrés dans 6 $\frac{1}{2}$ fois son poids d'eau; elle est soluble à 15 degrés dans 80 fois son poids d'alcool (d'une densité de 0,898), et seulement dans 1400 fois son poids d'alcool absolu. Ses solutions aqueuses, abandonnées à l'évaporation spontanée, ne deviennent pas sirupeuses avant de cristalliser (1). Elle est fort peu hygrométrique.

Voici quelles réactions elle éprouve de la part de la chaleur, des alcalis et des ferments.

1. *Chaleur.* — Soumise à l'action de la chaleur, la mannite fond entre 160 et 165 degrés (2) en un liquide incolore, lequel recristallise par suite d'un refroidissement immédiat. Après fusion, elle peut demeurer liquide à 140 degrés.

Si on la maintient en fusion pendant quelque temps, elle se sublime en très-petite quantité, et ses cristaux viennent se condenser dans le col de la cornue. Si l'on continue d'élever la température, la mannite entre en ébullition vers 200 degrés, en dégageant une eau odorante et se colorant un peu. Une portion de la mannite se sublime; une autre portion se change en mannitane :

$$C^6H^7O^6 - HO = C^6H^6O^5;$$
Mannite. Mannitane.

la plus grande partie demeure inaltérée. On peut même chauffer la mannite jusqu'à 250 degrés, dans des tubes fermés à la lampe, sans l'altérer notablement; il se forme seulement un peu de mannitane. Mais la partie qui n'est point déshydratée recristallise avec ses caractères ordinaires.

Si l'on élève encore davantage la température, la mannite se boursoufle et se décompose, en laissant dans la cornue un notable résidu charbonneux. Sur une lame de platine, on peut volatiliser presque entièrement une petite quantité de mannite. Malgré cette volatilité sensible, la mannite peut être

---

(1) Sur quelques anomalies dans la solubilité de la mannite, voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 85; 1856.

(2) FAVRE, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XI, p. 76; 1844.

chauffée à 120 degrés pendant plusieurs heures sans changer de poids.

5. *Acides.* — La mannite, chauffée à 100 degrés avec l'acide sulfurique concentré, se colore à peine et forme une combinaison particulière.

Elle n'absorbe pas sensiblement, même à 100 degrés, l'acide chlorhydrique gazeux, mais elle se combine lentement à 100 degrés avec le même acide, pourvu qu'on l'emploie à l'état de solution aqueuse concentrée.

Chauffée pendant plusieurs heures entre 200 et 250 degrés, avec les acides acétique, butyrique, benzoïque, stéarique, etc., la mannite forme des combinaisons neutres, semblables aux corps gras neutres. La proportion de mannite qui se combine ainsi n'est jamais considérable. A 100 degrés, on n'obtient que des traces des mêmes combinaisons. Le concours de l'acide sulfurique peut en provoquer à froid la formation, du moins lorsqu'on opère avec l'acide butyrique; mais le composé qui prend naissance retient une portion de l'acide sulfurique auxiliaire, lequel demeure combiné à l'état neutre.

L'acide tartrique forme, à 100 degrés, de l'acide mannitartrique; l'acide phosphorique produit, à 150 degrés, de l'acide manniphosphorique, lequel est très-peu abondant.

L'acide nitrique fumant, mêlé d'acide sulfurique, engendre facilement, en abondance, et dès la température ordinaire, de la mannite nitrique.

La mannite, chauffée à 100 degrés avec l'acide oxalique, en détermine lentement la décomposition, exactement de la même manière que la glycérine : de l'acide carbonique pur, exempt d'oxyde de carbone, se dégage, tandis que de l'acide formique se forme simultanément et demeure uni ou mélangé avec la mannite. Aucun composé vraiment neutre et doué de quelque stabilité ne prend naissance dans cette réaction.

6. *Bases.* — La mannite se combine, comme le font la glycérine et les sucres, avec les bases puissantes (potasse, chaux, baryte, strontiane, magnésie, oxyde de plomb) (1).

Sa solution aqueuse concentrée dissout la chaux en quantité

(1) RIEÇEL cité dans le Rapport annuel présenté en 1842 par Berzelius, p. 160, traduction française. — UBALDINI, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVII, p. 213; 1859.

notable; le liquide, saturé de chaux à froid, puis porté à l'ébullition, donne lieu à un abondant précipité, lequel se redissout lentement pendant le refroidissement.

La mannite n'est pas précipitée par l'acétate de plomb tribasique; mais l'acétate de plomb ammoniacal précipite une solution concentrée de cette matière sucrée (1).

La mannite ne réduit pas le tartrate cupropotassique, même après avoir été mise en ébullition avec l'acide sulfurique dilué. L'ammoniaque ne la colore pas, même à la longue. La potasse et la baryte ne l'altèrent pas à 100 degrés; mais si l'on élève beaucoup plus haut la température, on obtient :

1°. Avec la chaux, divers liquides empyreumatiques dont le principal a été désigné sous le nom de *mélacétone* et représenté par la formule, C^6H^5O.

2°. Avec l'hydrate de potasse, un mélange de formiate, C^2HKO^4, d'acétate, $C^4H^3KO^4$, et de propionate, $C^6H^5KO^4$, avec dégagement d'hydrogène.

7. *Oxydants et réactifs divers.* — L'acide nitrique ordinaire change la mannite, d'abord en un acide analogue ou identique à l'acide saccharique, puis en acide oxalique.

Sous l'influence du noir de platine, la mannite dissoute dans l'eau absorbe l'oxygène de l'air et se transforme en un acide particulier.

La mannite, chauffée avec l'iodure de phosphore (PI^2), est violemment décomposée, avec formation d'une substance charbonneuse très-abondante, d'une trace de gaz inflammable, et d'un liquide distinct du propylène iodé et doué d'une odeur analogue à l'acétone. Ce liquide renferme une certaine quantité d'iodure de méthylène, $C^2H^2I^2$ (2).

8. *Ferments.* — La mannite abandonnée pendant quelques semaines à la température de 40 degrés avec de la craie et du fromage blanc, ou du tissu pancréatique, ou de l'albumine, ou toute autre matière azotée analogue, fournit de l'alcool, avec dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène. En même temps se forment de l'acide lactique, de l'acide butyrique et de l'acide acétique. On peut obtenir les mêmes résultats avec

(1) Favre, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XI, p. 76; 1844.

(2) Boutlerow, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXI, p. 247; 1859.

un mélange de mannite, de gélatine et de bicarbonate de soude. Dans aucun cas, les produits ne sont accompagnés par le développement de globules de levûre de bière ni d'aucun être organisé analogue.

La proportion relative de ces diverses substances varie extrêmement, suivant les conditions, connues ou inconnues, de l'expérience; mais l'alcool est toujours le produit principal. Sa quantité varie entre 13 et 33 centièmes du poids de la mannite; dans les circonstances les plus favorables, il résulte de la transformation des deux tiers de la mannite employée. Cet alcool est identique avec l'alcool ordinaire par tous ses caractères, et notamment il peut fournir du gaz oléfiant, C^4H^4.

La formation de l'alcool, $C^4H^6O^2$, aux dépens de la mannite, $C^6H^7O^6$, s'explique par l'équation suivante :

$$C^6H^7O^6 = C^4H^6O^2 + C^2O^4 + H.$$

On voit que cette formation est corrélative d'un dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène. La production de l'hydrogène distingue la fermentation alcoolique de la mannite de celle des sucres proprement dits.

Quant à la formation de l'acide lactique, elle est beaucoup moins abondante que celle de l'alcool; elle en paraît d'ailleurs indépendante, du moins en ce qui concerne l'équation de sa formation. En effet, l'acide lactique, $C^6H^6O^6$, ne diffère de la mannite, $C^6H^7O^6$, que par 1 équivalent d'hydrogène :

$$C^6H^7O^6 = C^6H^6O^6 + H.$$

Les conditions dans lesquelles cet acide prend naissance aux dépens de la mannite sont les mêmes que celles de la fermentation lactique du sucre (1).

Dans le premier cas, comme dans le second, l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, se forme simultanément ou consécutivement. Le plus souvent, ce corps résulte d'une décomposition ultérieure de l'acide lactique (2), avec dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène :

$$2C^6H^6O^6 = C^8H^8O^4 + 4CO^2 + 4H.$$

(1) FREMY, *Comptes rendus*, t. IX, p. 165; 1839.

(2) *Voir* PELOUZE et GÉLIS, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. X, p. 434; 1844.

Enfin l'acide acétique qui se produit dans la fermentation de la mannite est dû, soit à une oxydation secondaire de l'alcool, soit, et plutôt, à la décomposition directe de la mannite, ou peut-être de l'acide lactique; car la formation de l'acide butyrique par voie de fermentation est toujours accompagnée de celle de l'acide acétique. Dans tous les cas, l'acide butyrique et l'acide acétique ne se développent qu'en proportion très-faible dans la fermentation de la mannite, pourvu cependant que l'on ne prolonge pas trop longtemps la réaction.

Ces formations d'alcool et d'acides butyrique et lactique établissent entre la mannite et les dérivés des alcools proprement dits certaines relations analytiques fort importantes.

Les fermentations rattachent également la mannite aux sucres proprement dits, et ce qui donne à ces nouveaux phénomènes un intérêt tout particulier, c'est que les relations sont ici réciproques.

En effet, les sucres produisent de la mannite dans les conditions encore mal connues de la fermentation visqueuse, comme on l'a dit ci-dessus; et la mannite, dans d'autres conditions, peut être transformée en un sucre véritable, analogue à ceux qui existent dans les êtres organisés.

§ 2.

MANNITANE : $C^{12}H^{12}O^{10} = 2C^6H^6O^5$,

1. Dans les combinaisons que la mannite forme avec les acides, ce n'est point cette substance elle-même qui joue le rôle de la glycérine, mais c'est un autre composé, la mannitane, qui dérive de la mannite par déshydratation. Aussi, avant d'aborder l'histoire de ces combinaisons, est-il indispensable de retracer d'abord celle de la mannitane.

2. La mannitane se prépare par trois procédés, savoir : 1° en saponifiant les composés mannitiques ; 2° en chauffant la mannite à 200 degrés; 3° en la maintenant à 100 degrés en contact avec l'acide chlorhydrique.

1°. On décompose les combinaisons mannitiques par l'eau. par l'alcool, par les acides ou par les alcalis. Quelques exemples préciseront le caractère de ce dédoublement et montreront

comment on peut isoler la mannitane, en profitant de sa neutralité, de sa solubilité dans l'eau et dans l'alcool absolu, enfin de son insolubilité dans l'éther.

(a). Décomposition d'une combinaison mannitique par l'eau. La mannite stéarique (*voir* plus loin) a été chauffée avec de l'eau à 240 degrés pendant quelques heures, dans un tube fermé à la lampe. Elle s'est trouvée ainsi dédoublée en acide stéarique, insoluble dans l'eau, et en mannitane, soluble dans ce menstrue. On a évaporé la liqueur aqueuse au bain-marie, on a repris le résidu par l'alcool absolu et on a évaporé de nouveau ; la substance obtenue à la suite de ce dernier traitement est la mannitane.

(b). Décomposition d'une combinaison mannitique par les alcalis. La mannite acétique a été chauffée à 100 degrés avec une solution aqueuse de baryte, jusqu'à saponification complète. Puis on a neutralisé par l'acide sulfurique l'excès de baryte libre, on a filtré, évaporé au bain-marie ; on a repris par l'alcool, pour séparer l'acétate de baryte ; on a évaporé de nouveau, on a repris par l'alcool absolu et évaporé une dernière fois (1).

(c). Décomposition d'une combinaison mannitique par les acides et l'alcool. La mannite benzoïque a été dissoute dans l'alcool absolu ; on a ajouté à la liqueur un peu d'acide chlorhydrique fumant et on a abandonné le tout, pendant huit ou dix jours, à la température ordinaire. La substance s'est décomposée, avec formation d'éther benzoïque et de mannitane. On a étendu d'eau la liqueur, on a filtré, évaporé au bain-marie, lavé le résidu à l'éther hydrique, pour enlever l'excès d'éther benzoïque et d'acide benzoïque ; cela fait, on a traité la partie insoluble dans l'éther par l'oxyde d'argent humide, dans le but d'éliminer l'excès d'acide chlorhydrique, puis on a filtré, évaporé et repris enfin par l'alcool absolu.

2°. On chauffe la mannite à 200 degrés pendant quelques minutes dans un vase ouvert. Une portion perd de l'eau et se change en mannitane; une autre portion demeure inaltérée. On opère la séparation par l'alcool absolu, lequel dissout la man-

(1) Sur la préparation de la mannitane avec la mannite butyrique, voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 307.

nitane, à l'exclusion de la mannite. On achève de purifier la mannitane en la traitant à 100 degrés par l'oxyde de plomb, ce qui élimine quelques produits pyrogénés.

3°. On fait bouillir pendant soixante heures, dans un matras à long col, la mannite avec de l'acide chlorhydrique fumant, puis on évapore à sec la liqueur. On purifie le produit en le traitant successivement par l'oxyde de plomb et par l'alcool absolu.

3. La mannitane est une substance neutre, sirupeuse, à peine liquide, douée d'un goût légèrement sucré. Il est difficile de l'obtenir tout à fait incolore. Elle est insoluble dans l'éther, extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu. Pour vérifier cette dernière propriété avec la mannitane séchée à 120 degrés, il faut la faire digérer à froid avec l'alcool absolu pendant quelque temps; car le mélange s'opère lentement, en raison de l'état physique du corps que l'on cherche à dissoudre.

Son analyse conduit à la formule $C^6H^6O^5$.

Cette formule diffère de celle de la mannite par 1 équivalent d'eau :

$$\underset{\text{Mannite.}}{C^6H^7O^6} - HO = \underset{\text{Mannitane.}}{C^6H^6O^5}.$$

4. La mannitane, soumise à l'action de la chaleur, se volatilise en partie; elle semble déjà un peu volatile à 140 degrés. Si on la chauffe fortement au contact de l'air, elle répand une odeur de caramel, brûle avec une flamme rougeâtre, et laisse un peu de charbon dont la combustion est facile.

5. Abandonnée pendant quelque temps au contact de l'air, elle tombe en déliquescence et finit, au bout de quelques semaines, par régénérer des cristaux de mannite. Cette transformation n'est jamais totale.

Pour la réaliser avec plus de célérité, il suffit de faire digérer à 100 degrés la mannitane avec l'hydrate de baryte ou l'oxyde de plomb; on la rend également plus rapide, en dissolvant à froid la mannitane dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool.

C'est sans doute en raison de cette transformation consécutive que la mannitane obtenue en saponifiant les combinaisons mannitiques est toujours mêlée de quelques cristaux de mannite. La proportion de la mannite ainsi régénérée est d'autant

plus notable, que les traitements par les alcalis ont été prolongés davantage. Aussi, si l'on veut obtenir la mannitane exempte de mannite, il est nécessaire de la purifier par des digestions prolongées et réitérées avec l'alcool absolu, lequel la dissout, à l'exclusion à peu près complète de la mannite.

6. La mannitane, traitée à 100 degrés par l'acide sulfurique concentré, forme une combinaison particulière, fort stable, et dont le sel de baryte est soluble dans l'eau. Ce sel, desséché à 120 degrés, se décompose et noircit, avec mise en liberté d'acide sulfurique.

7. La mannitane, chauffée à 250 degrés avec les acides benzoïque et stéarique, a reproduit les mêmes combinaisons neutres que la mannite. Cette expérience a été faite séparément avec de la mannitane préparée par chacun des trois procédés indiqués.

8. Chauffée avec l'iodure de phosphore (PI^2), la mannitane se carbonise en grande partie, en même temps qu'il se dégage une petite quantité d'un gaz inflammable, mais insoluble dans l'acide sulfurique; une huile volatile particulière, distincte de l'éther allyliodhydrique, se forme dans cette réaction.

9. Les conditions dans lesquelles la mannitane prend naissance aux dépens des combinaisons mannitiques méritent d'être discutées avec soin, car elles se rattachent étroitement à la constitution de ces combinaisons.

En effet, on vient de dire que la mannitane se forme en saponifiant les composés neutres auxquels donne naissance la réaction des acides sur la mannite : quel que soit l'agent de la saponification, baryte, oxyde de plomb à 100 degrés, eau à 240 degrés, acide chlorhydrique mêlé d'alcool à froid, la substance mise en liberté est toujours la même : c'est la mannitane. Elle est apte, d'ailleurs, à régénérer une combinaison neutre du même ordre que celle qui lui a donné naissance. D'où il résulte que c'est la mannitane et non la mannite qui remplit dans ces combinaisons le rôle que joue l'alcool vis-à-vis des éthers, et la glycérine vis-à-vis des corps gras neutres.

Ce résultat inattendu est confirmé par l'analyse des combinaisons neutres qui résultent de l'union de la mannite avec les acides. En effet, toutes ces combinaisons peuvent se représenter, au moyen de la mannitane et des acides, exactement

de la même manière que les corps gras neutres s'expriment au moyen de la glycérine et des acides. Si l'on faisait intervenir la mannite cristallisée dans l'équation représentative de ces combinaisons, il faudrait admettre un nombre d'équivalents d'eau éliminés contraire aux analogies; de plus, la formation des combinaisons et leur saponification ne pourraient plus s'exprimer par une seule et même équation.

§ 3.

La mannite, ou plus exactement la mannitane, joue, au même titre que la glycérine, le rôle d'un alcool; par conséquent elle doit fournir les catégories de dérivés qui suivent :

1°. Des combinaisons avec les acides, analogues aux éthers composés et aux corps gras neutres;

2°. Des combinaisons avec les alcools, analogues aux éthers mixtes et à la diéthyline;

3°. Des composés formés par déshydratation;

4°. Des combinaisons avec l'ammoniaque, analogues aux alcalis;

5°. Des combinaisons renfermant des métaux;

6°. Des composés formés par réduction;

7°. Des composés formés par oxydation, analogues aux aldéhydes et aux acides.

La loi générale de la formation de tous ces dérivés et les types de leurs formules sont les mêmes que ceux des dérivés glycériques, car la mannitane est, comme la glycérine, un alcool polyatomique. Aussi est-il inutile de reproduire ici ces lois et ces formules avec des développements aussi étendus. De tels détails ne seront nécessaires que pour les combinaisons de la mannitane avec les acides ou *mannitanides*, les seuls dérivés mannitiques qui aient été étudiés d'une manière précise et suivie.

Quelques-uns d'eux existent probablement dans la nature. En effet, l'amer quinique, principe immédiat naturel contenu dans le quinquina, semble identique avec l'une des combinaisons normales de la mannitane et de l'acide quinovique (1).

---

(1) HLASIWETZ, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXI, p. 182; 1859. — Sur la formule de ce composé, *voir* plus loin.

§ 4.

Les combinaisons de la mannitane avec les acides se forment par l'union directe de leurs composants. Par le fait de cette union, de l'eau s'élimine et les propriétés de l'acide et de la mannitane deviennent latentes, au même titre et avec les mêmes phénomènes que dans la formation des corps gras neutres et des éthers. Traitées par les alcalis, ou même par l'eau seule, avec le concours du temps, les combinaisons mannitiques fixent de nouveau les éléments de l'eau et reproduisent l'acide générateur et la mannitane.

Enfin l'on peut décomposer une combinaison mannitique par l'alcool avec formation équivalente d'un éther et mise en liberté de mannitane.

Tous ces phénomènes établissent, tant par l'analyse que par la synthèse, une extrême analogie de constitution entre les éthers, les corps gras neutres et les composés mannitiques.

Les ressemblances entre les corps gras neutres et les composés mannitiques sont particulièrement remarquables. En effet, les propriétés physiques des combinaisons formées par un même acide, soit avec la glycérine, soit avec la mannite, sont tellement semblables, qu'on pourrait les confondre : même aspect général, fusibilité pareille, solubilité comparable dans les mêmes dissolvants, tout concourt à rapprocher ces deux catégories de combinaisons. Seulement les composés mannitiques possèdent une fixité plus grande, une fluidité moindre, une tendance plus marquée à prendre l'état solide ; mais ces différences sont d'ordinaire peu apparentes et d'une appréciation difficile.

Les propriétés chimiques des composés mannitiques sont également semblables à celles des corps gras neutres, puisque ces deux groupes de substances se forment et se décomposent dans des conditions à peu près identiques. Les caractères mêmes des produits de leur décomposition ne permettent pas de distinguer de prime abord les corps gras neutres des composés mannitiques. En effet, les combinaisons formées par un même acide, soit avec la mannite, soit avec la glycérine, reproduisent également par la saponification, d'une part, l'acide

primitif, et, d'autre part, une substance sucrée, sirupeuse, soluble dans l'alcool absolu, et dont la stabilité est comparable dans les deux cas. Aussi, dans l'étude des principes naturels, les composés mannitiques ont-ils été peut-être confondus plus d'une fois avec les corps gras neutres formés par la glycérine: pour les distinguer, le moyen le plus expéditif consiste dans la réaction de l'iodure de phosphore sur la matière sucrée (1).

Enfin ces rapprochements entre les combinaisons glycériques et les combinaisons mannitiques s'étendent jusqu'à leurs formules. En effet la mannite, comme la glycérine, produit plusieurs séries distinctes de composés neutres avec un même acide; les formules de ces composés s'obtiennent en remplaçant dans les équations représentatives des corps gras neutres le symbole de la glycérine, $C^6H^8O^6$, par celui de la mannitane, $C^6H^6O^5$.

Voici quelques détails sur celles de ces combinaisons qui ont été obtenues effectivement.

I. *Acides monobasiques.*

1. La première série est analogue aux éthers et formée comme eux par l'union de 1 équivalent d'acide et de 1 équivalent de mannitane, avec perte de 2 équivalents d'eau. Ce sont les mannitanides primaires du premier ordre,

$$M + a - H:$$

$$\underset{\text{Mannite monobutyrique}}{C^{14}H^{12}O^7} = \underset{\text{Mannitane.}}{C^6H^6O^5} + \underset{\text{Acide butyrique.}}{C^8H^8O^4} - H^2O^2.$$

$$\underset{\text{Mannite chlorhydrique.}}{C^6H^5ClO^3} = \underset{\text{Mannitane.}}{C^6H^6O^5} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} - H^2O^2.$$

2. La deuxième série est formée par l'union de 2 équivalents d'acide et de 1 équivalent de mannitane, avec perte de 4 équivalents d'eau. Ce sont les mannitanides secondaires du deuxième ordre,

$$M + 2a - 2H:$$

$$\underset{\text{Mannite dibutyrique.}}{C^{22}H^{18}O^9} = \underset{\text{Mannitane.}}{C^6H^6O^5} + \underset{\text{Acide butyrique.}}{2C^8H^8O^4} - 2H^2O^2.$$

(1) *Voir*, sur ce point, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 347.

A cette série se rattachent les composés dans lesquels la proportion d'eau éliminée est seulement de 2 équivalents, c'est-à-dire les mannitanides secondaires du premier ordre,

$$M + 2a - H:$$

telle est la mannite distéarique, analogue à la distéarine.

3. La troisième série est comparable aux corps gras naturels et formée par l'union de 3 équivalents d'acide et de 1 équivalent de mannitane, avec élimination de 6 équivalents d'eau. Elle comprend donc les mannitanides tertiaires du troisième ordre,

$$M + 3a - 3H:$$

$$\underset{\text{Mannite tristéarique.}}{C^{114}H^{108}O^{14}} = \underset{\text{Mannitane.}}{C^6H^6O^5} + 3\underset{\text{Acide stéarique}}{C^{36}H^{36}O^4} - 3H^2O^2.$$

Si l'on voulait mettre en évidence les oxacides anhydres dans les formules précédentes, on serait conduit aux résultats que voici et dont la connaissance peut quelquefois être utile :

Mannite monobutyrique....	$C^8H^7O^3$,	$C^6H^5O^4$
Mannite dibutyrique.......	$(C^8H^7O^3)^2$,	$C^6H^4O^3$
Mannite tristéarique......	$(C^{36}H^{35}O^3)^3$,	$C^6H^3O^2$

On remarquera que dans le dernier composé la relation entre l'oxygène de l'acide anhydre et l'oxygène du résidu mannitanique est celle de 9 : 2, c'est-à-dire qu'elle diffère de la relation analogue 3 : 1 ou 9 : 3, qui s'observe dans les sels neutres et dans les corps gras naturels, dans la tristéarine, par exemple.

4. On n'a encore préparé aucun composé défini qui renferme plusieurs acides unis simultanément avec la mannitane. Mais l'existence de combinaisons semblables est extrêmement probable; car toutes les fois que l'on fait intervenir un acide auxiliaire, l'acide sulfurique notamment, dans la préparation des mannitanides, une portion de cet acide demeure engagée dans le corps neutre qu'il concourt à produire. Or on a vu qu'un phénomène analogue, observé dans l'étude des glycérides, répond à l'existence des composés complexes formés par plusieurs acides simultanément.

Les combinaisons renfermant plusieurs équivalents de man-

nitane pour un seul équivalent d'acide monobasique sont également inconnues.

5. En dehors des séries normales, il existe en outre un composé peu stable entre l'acide formique et la mannite, lequel paraît être analogue, soit à l'acide glycéributyrique, soit aux hydrates salins (1).

II. *Acides bibasiques.*

1. Entre un acide bibasique et la mannitane peuvent exister des combinaisons neutres et des combinaisons acides.

Une seule combinaison neutre est connue; elle est représentée par un principe naturel, l'amer quinique (2). Ce principe paraît résulter de l'union de la mannitane avec un acide bibasique, l'acide quinovique, suivant des rapports correspondants à la première série. C'est un dimannitanide primaire du premier ordre,

$$2M + B - 2H:$$

$$\underset{\text{Mannite quinovique.}}{C^{60}H^{46}O^{14}} = 2\,\underset{\text{Mannitane}}{C^{6}H^{6}O^{5}} + \underset{\text{Acide quinovique}}{C^{48}H^{38}O^{8}} - 2\,H^{2}O^{2}.$$

2. Trois composés acides ont été obtenus entre la mannite et les acides bibasiques. Ce sont :

1°. L'acide mannimonosulfurique, monobasique, monomannitanide primaire du premier ordre, correspondant à la première série,

$$M + B - H:$$

$$C^{6}H^{5}O^{4}, HO, S^{2}O^{6} = C^{6}H^{6}O^{5} + S^{2}O^{6}, H^{2}O^{2} - H^{2}O^{2}.$$

2°. L'acide mannitritartrique, tribasique, monomannitanide tertiaire du troisième ordre, correspondant à la troisième série,

$$M + 3B - 3H:$$

$$\underset{\text{Acide mannitritartrique.}}{C^{30}H^{18}O^{35}} = \underset{\text{Mannitane.}}{C^{6}H^{6}O^{5}} + 3\,\underset{\text{Acide tartrique,}}{C^{8}H^{6}O^{12}} - 3\,H^{2}O^{2}.$$

---

(1) KNOP, *Jahresb. von J. Liebig für* 1849, p. 467 et 469.

(2) HLASIWETZ, cité p. 176.

Peut-être le corps sucré générateur contenu dans ce principe est-il isomère, et non identique avec la mannitane.

3°. Un acide mannisesquisulfurique, dimannitanide tertiaire du premier ordre,

$$2M + 3B - 2H:$$

$$C^{12}H^{11}O^9, 3HO, 3S^2O^6 = 2C^6H^6O^5 + 3(S^2O^6, H^2O^2) - 2H^2O^2.$$

III. *Acides tribasiques.*

Un seul acide tribasique, l'acide phosphorique, a été combiné avec la mannite, mais le composé formé n'a pas été analysé.

En établissant les formules précédentes, on a réduit la mannite, la mannitane et leurs dérivés à l'équivalent le plus petit possible, afin de simplifier l'exposition des résultats et de mettre en pleine lumière l'analogie des formules de tous ces composés avec celles des combinaisons glycériques.

Toutefois d'autres considérations semblent conduire à doubler les formules de la mannite et de ses dérivés. Telle est surtout la faible volatilité de la mannite et de ses dérivés, opposée à la volatilité plus grande des composés glycériques; tel est encore le nombre impair d'équivalents d'oxygène et d'hydrogène contenu dans les formules de la mannite, de la mannitane et de leurs combinaisons. Bien que cette dernière raison ne soit point décisive à elle seule, cependant elle se joint à la première pour augmenter la probabilité des inductions qui en résultent relativement à la représentation de la mannite et de ses dérivés par des formules doublées. Aussi indiquera-t-on, à l'occasion de chaque dérivé mannitique, les deux formules par lesquelles on peut l'exprimer. Une étude plus approfondie de ces composés permettra seule de décider entre elles et de trancher la question d'une manière définitive.

Cette solution conduira peut-être à un résultat fort intéressant. En effet, si la formule de la mannitane est doublée, ce corps devient un alcool hexatomique, susceptible de donner naissance à une multitude de dérivés plus grande encore que celle des dérivés de la glycérine. Il serait facile d'en développer les types en se fondant sur les mêmes principes généraux.

Sans s'étendre davantage sur ce point, on va examiner avec détails les conditions de formation et de décomposition des combinaisons que la mannite produit avec les acides.

§ 5.

Sur la formation des combinaisons de la mannite avec les acides.

1. On prépare ces combinaisons en unissant directement leurs deux principes composants acide et mannitane ou mannite. L'union s'opère en général sous l'influence d'un contact prolongé en vases clos, avec le concours d'une température comprise entre 200 et 250 degrés. Elle se produit déjà à 100 degrés, mais sur une faible proportion, et même les composés formés par les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique, tartrique, s'obtiennent en abondance, soit à froid, soit vers 100 degrés. Ces diverses conditions sont exactement les mêmes que celles dans lesquelles se forment les corps gras artificiels et les éthers.

On extrait et on purifie les combinaisons mannitiques de la même manière que les combinaisons glycériques, en profitant de leur neutralité, de leur résistance à l'action peu prolongée des alcalis, et de leur solubilité dans l'éther.

Voici les conditions propres à la préparation des composés compris dans chacune des séries fondamentales.

2. A 200 degrés, en présence d'un excès de mannite ou de mannitane, on obtient d'ordinaire les corps de la première série, lesquels renferment équivalents égaux de mannitane et d'acide, par exemple, la mannite monobutyrique, la mannite monobenzoïque, etc.

3. Les corps de la troisième série, tels que la mannite tribenzoïque et la mannite tristéarique, se préparent en faisant réagir sur ceux de la première, ou mieux de la deuxième, un grand excès d'acide, entre 200 et 250 degrés. On doit, pour réussir, employer des matériaux parfaitement secs. Il est bon d'ailleurs d'opérer la réaction en deux fois, c'est-à-dire d'extraire la matière neutre produite dans la réaction d'un excès d'acide sur le corps de la première série et de la chauffer de nouveau à 200 degrés avec un grand excès d'acide. Chaque opération exige dix ou quinze heures de contact.

4. Quant aux corps de la seconde série, tels que la mannite dibutyrique et la mannite distéarique, on les obtient, en faisant

réagir à 200 degrés un excès d'acide, tantôt sur la mannite, tantôt sur les corps de la première série. Les corps de la seconde série se forment d'ailleurs dans des circonstances très-diverses et parfois très-voisines de celles qui donnent naissance aux corps de la première.

5. Quel que soit le procédé employé pour unir la mannite avec un acide, la combinaison n'est jamais complète. Toujours une grande partie de l'acide demeure en liberté et doit être séparée par l'action des alcalis; dans la préparation des corps de la première série, la majeure partie de la mannite reste libre simultanément. Aussi la proportion du composé neutre formé n'est-elle pas fort considérable; elle est très-inférieure à celle d'un éther obtenu dans les mêmes circonstances et même sensiblement plus faible que celle du corps gras analogue.

Ce caractère incomplet de la combinaison résulte à la fois du peu d'énergie relative des affinités génératrices et de l'action décomposante de l'eau, produit nécessaire de la réaction.

§ 6.

Sur la décomposition des combinaisons de la mannite avec les acides.

1. Tous ces composés, produits par synthèse, se dédoublent dans les circonstances les plus variées, en acide et en mannitane, avec fixation des éléments de l'eau. Le dédoublement s'opère surtout avec facilité quand il s'agit des composés formés par les acides volatils; les composés formés par les acides gras fixes et par l'acide benzoïque sont beaucoup plus stables. Ces faits sont tout à fait analogues à ceux qui ont été observés dans l'histoire des corps gras naturels et artificiels.

La formation de la mannitane dans la décomposition des combinaisons mannitiques est générale; seulement, si l'on prolonge trop la réaction, la mannitane régénérée fixe à la longue les éléments de l'eau et se transforme en partie en mannite cristallisée.

Ce sont là des faits d'une grande importance, car ils prouvent que le groupement moléculaire de la mannitane, quel qu'il soit, est plus voisin que celui de la mannite cristallisée

de l'état réel de la mannite dans les composés qu'elle forme avec les acides. La possibilité de reproduire par synthèse les composés mannitiques au moyen des acides et de la mannitane, confirme les réflexions qui précèdent.

Une distinction comparable à celle qui existe entre le rôle de la mannite cristallisée et celui de la mannitane ne s'était pas rencontrée dans l'histoire des composés glycériques. Avec la glycérine, il y a identité complète entre la substance génératrice et la substance régénérée, soit au point de vue des expériences, soit à celui des formules. La même identité se retrouve, lorsqu'on prépare les composés mannitiques avec la mannitane; c'est donc cette substance qui joue réellement le rôle de la glycérine, et les formules des composés mannitiques confirment cette manière de voir. Mais la glycérine ne subit en présence de l'eau aucune transformation ultérieure, tandis que la mannitane se change à la longue en mannite cristallisée.

2. Traités par les alcalis, chaux, baryte, oxyde de plomb, etc., les composés mannitiques reproduisent lentement à 100 degrés l'acide primitif et la mannitane, avec fixation des éléments de l'eau. Ce phénomène est semblable à celui de la saponification des corps gras neutres :

$$\underset{\text{Mannite tristéarique.}}{C^{114}H^{108}O^{11}} + 3H^2O^2 = \underset{\text{Acide stéarique.}}{3C^{36}H^{36}O^4} + \underset{\text{Mannitane.}}{C^6H^6O^5}.$$

3. L'eau produit à 240 degrés, en vases clos, le même dédoublement en acide et mannitane :

$$\underset{\text{Mannite palmitique.}}{C^{38}H^{36}O^7} + 2HO = \underset{\text{Acide palmitique.}}{C^{32}H^{32}O^4} + \underset{\text{Mannitane.}}{C^6H^6O^5}.$$

A 100 degrés même, la mannite monobutyrique commence à se décomposer sous l'influence de l'eau. Enfin, si l'on abandonne les composés mannitiques neutres et liquides au contact de l'air et d'une eau faiblement alcoolisée, ils acquièrent au bout de quelques mois une légère réaction acide.

4. Traités à 100 degrés, ou même à froid, par l'alcool mélangé d'acide chlorhydrique, les composés mannitiques donnent lieu à un double échange et produisent de la mannitane et un éther de l'acide précédemment uni à la mannite.

5. Quelques-unes des combinaisons mannitiques présentent, comme la mannite elle-même, une certaine volatilité ; la mannite chlorhydrique pourrait probablement être distillée régulièrement dans le vide. Mais ce sont là des exceptions : en général, la chaleur détruit complétement les composés mannitiques, avec formation de produits pyrogénés analogues à ceux que fourniraient l'acide et la mannite isolés.

§ 7.

On a préparé les composés acétique, butyriques, palmitique, stéariques, oléique, benzoïques, chlorhydrique, phosphorique, tartrique, nitriques, sulfuriques, etc., de la mannite.

MANNITES ACÉTIQUES.

Une seule a été obtenue.

Mannite monacétique :

$$\begin{cases} C^{10}H^{8}O^{7} = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - H^{2}O^{2}, \\ C^{20}H^{16}O^{14} = 2C^{4}H^{4}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{10} - 2H^{2}O^{2}. \end{cases}$$

1. Ce composé s'obtient en chauffant la mannite et l'acide acétique cristallisable entre 200 et 220 degrés, pendant quinze ou vingt heures, dans des tubes fermés à la lampe.

Cela fait, on ouvre les tubes, au sein desquels aucun gaz ne s'est développé, et l'on en verse peu à peu le contenu dans une large éprouvette à demi remplie par une dissolution concentrée de carbonate de soude. Quand la saturation est terminée, on ajoute à la liqueur un morceau de potasse, puis on l'agite à froid avec de l'éther. Au bout de quelques minutes l'éther surnage, on le décante et on le fait digérer sur du noir animal. Après huit ou dix traitements de ce genre, on réunit les solutions éthérées, on les filtre, et on les évapore au bain-marie : on obtient ainsi la mannite acétique. On la dessèche dans le vide sur un bain de sable chaud.

Sa production est en général peu abondante. Elle prend également naissance à 100 degrés ; mais à l'état de traces, même après un contact de cent heures. On forme immédiatement des traces d'un composé analogue ou identique, en dissolvant la

mannite dans un mélange d'acide acétique cristallisable et d'acide sulfurique.

2. La mannite acétique est un liquide neutre, sirupeux, d'une extrême amertume. Inodore à froid, elle développe à chaud une odeur faible toute particulière et analogue à la fois à celle de la diacétine et au parfum vireux des ombellifères. Cette substance est soluble dans l'éther, l'alcool et l'eau; elle est insoluble dans le sulfure de carbone. L'éther l'enlève à l'eau.

3. Pour contrôler la formule de la mannite acétique, cette matière a été saponifiée à 100 degrés, dans un matras fermé à la lampe, par un volume connu d'eau de baryte titrée. La saponification s'est opérée très-lentement. Au bout de cinquante heures d'action, on a ouvert le ballon et titré de nouveau le liquide en le neutralisant exactement par l'acide sulfurique; on a ajouté une trace de baryte en excès, filtré, concentré au bain-marie, filtré de nouveau pour séparer un peu de carbonate de baryte, puis on a évaporé à sec au bain-marie; enfin on a desséché le résidu à 110 degrés et on l'a pesé. Le poids de la baryte neutralisée pendant la saponification indique le poids de l'acide acétique (1) régénéré aux dépens de la mannite acétique; de plus, l'évaporation à sec fournit les poids réunis de l'acétate de baryte et de la mannitane formés par saponification (2).

Comme contrôle, on a redissous dans l'eau ces deux substances, et l'on a fait bouillir pendant longtemps la dissolution avec de l'acide sulfurique dilué, afin de chasser l'acide acétique rendu libre, en le volatilisant; puis on a précipité l'acide sulfurique par la baryte, séparé l'excès de baryte par l'acide carbonique, et évaporé à sec, ce qui a fourni la mannitane isolée. Seulement, durant ces traitements prolongés, elle était repassée en grande partie à l'état de mannite, ce que l'on a constaté aisément, tant par son aspect que par son accroissement de poids (3).

(1) Ceci exige une petite correction relative à l'alcalinité de l'acétate de baryte; on en détermine la valeur en dissolvant un poids égal de ce sel dans la même quantité d'eau.

(2) Si la saponification est complète, les produits ne doivent rien céder à l'éther, non plus que le sulfate de baryte resté sur les filtres.

(3) Cette substance laissait de plus une petite quantité de cendres dont on a tenu compte.

En opérant comme il vient d'être dit, on a obtenu :

Pour 100 parties de mannite acétique		100,0
Acide acétique		46,1
Acétate de baryte et mannitane réunis	169,5	
Mannitane en grande partie transformée en mannite		74,4
		120,5

La formule $C^{10}H^{8}O^{7}$ exige, pour 100 parties		100,0
Acide acétique		48,4
Acétate de baryte et mannitane réunis	169,0	
Mannite		73,7
		122,1

4. La mannite acétique, chauffée sur une lame de platine, se volatilise presque entièrement sans décomposition ; elle ne laisse pas de cendres en quantité sensible. Chauffée dans un tube, elle se décompose et dégage une odeur de caramel.

5. On peut faire bouillir pendant quelques minutes la mannite acétique dissoute dans l'eau, sans altérer sa neutralité. Si l'on abandonne à elle-même pendant plusieurs mois cette dissolution, après l'avoir faiblement alcoolisée, elle devient très-légèrement acide.

6. La mannite acétique, dissoute dans un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique fumant, se décompose à froid en quelques jours, avec formation d'éther acétique et de mannitane ; il est facile d'isoler cette dernière à l'aide d'une simple évaporation, suivie d'un traitement par l'oxyde d'argent. Cette mannitane, ainsi obtenue par une opération de courte durée, est entièrement soluble dans l'alcool absolu ; mais si on l'abandonne au contact de l'air pendant trois semaines, elle tombe en déliquescence et se remplit de cristaux de mannite.

§ 8.

MANNITES BUTYRIQUES.

On a obtenu deux combinaisons neutres entre la mannite et l'acide butyrique : la mannite monobutyrique et la mannite

dibutyrique. Ces composés présentent un intérêt particulier, car, d'une part, ils possèdent tous les caractères des corps gras neutres, et, d'autre part, *ils dérivent entièrement du sucre*. En effet, la mannite et l'acide butyrique peuvent être obtenus tous deux au moyen du sucre soumis à une fermentation lente.

I. *Mannite monobutyrique :*

$$\left\{ \begin{array}{l} C^{14}H^{12}O^{7} = C^{8}H^{8}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{6} - H^{2}O^{2}, \\ C^{28}H^{24}O^{14} = 2C^{8}H^{8}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{10} - 2H^{2}O^{2}. \end{array} \right.$$

1. La mannite monobutyrique se prépare en faisant réagir à 200 degrés pendant dix heures l'acide butyrique sur la mannite. On isole ce composé exactement comme la mannite acétique; il s'obtient en plus grande quantité. A 100 degrés, il se forme déjà en proportion sensible.

2. C'est un corps neutre, demi-liquide, très-visqueux, mêlé de cristaux microscopiques, semblable à de l'oléine qui se fige. Si l'on examine au microscope une goutte de mannite monobutyrique, les cristaux ne prennent une forme appréciable que vers les limites du grossissement de l'instrument; ce sont alors de très-petites aiguilles groupées, courtes et fines, dont la masse est extrêmement faible par rapport à celle du liquide qui les entoure. Leur aspect rappelle celui de la margarine cristallisée au sein d'une huile. La nature chimique de ces cristaux ne paraît pas différer de celle du liquide ambiant.

Chauffée légèrement, la mannite butyrique se liquéfie entièrement et devient plus fluide. Elle est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans le sulfure de carbone, très-soluble dans l'éther et dans l'alcool froid. L'addition d'un volume d'eau précipite la dissolution alcoolique, même si elle est diluée; mais, dans le dernier cas, il suffit de porter le mélange à l'ébullition, pour voir le tout se redissoudre. Si l'on ajoute encore 3 volumes d'eau, la liqueur précipitée ne s'éclaircit plus, même par la chaleur.

La mannite butyrique possède un goût amer, analogue à celui de la butyrine, plus prononcé peut-être. Inodore à froid, elle répand à chaud des vapeurs épaisses dont l'odeur est semblable à celle de la butyrine.

3. Saponifiée par la baryte, la mannite monobutyrique a fourni :

Acide butyrique	60,4
Mannitane (soluble dans l'alcool absolu)	52,2
	112,6
Butyrate de baryte et mannitane réunis	159,0

La formule exige .

Acide butyrique	57,9
Mannitane	54,0
	111,9
Butyrate de baryte et mannitane réunis	156,1

Cette opération a été exécutée comme il a été dit plus haut. Seulement, après avoir pesé le butyrate de baryte et la mannitane réunis, on a ajouté de l'acide sulfurique dilué, on a enlevé l'acide butyrique devenu libre, en agitant le liquide avec de l'éther, puis on a précipité l'acide sulfurique par le carbonate de baryte et évaporé aussitôt. Cette manière d'agir, beaucoup plus rapide que la précédente, fournit la mannitane en peu de temps et prévient son hydratation.

Dans une autre opération on a saponifié par la baryte, précipité l'excès de baryte libre par l'acide carbonique, fait bouillir, puis précipité par l'acide sulfurique la baryte demeurée en solution et pesé le sulfate de baryte obtenu : son poids indique par une simple proportion celui de l'acide butyrique. On a isolé la mannitane comme il vient d'être dit.

4. La mannite butyrique, chauffée avec précaution sur une lame de platine, se volatilise en grande partie sous la forme d'une vapeur épaisse. Puis elle noircit, brûle avec une flamme blanche très-éclairante et laisse un charbon combustible sans résidu sensible. Dans un tube, elle se carbonise, en répandant une odeur analogue à celle de l'acide tartrique brûlé.

5. La mannite monobutyrique est lentement saponifiée par l'oxyde de plomb. L'action est complète en quelques heures à 120 degrés. On obtient ainsi du butyrate de plomb et de la mannitane.

6. Abandonnée pendant quelques mois au contact d'une eau

légèrement alcoolisée, la mannite monobutyrique acquiert une réaction acide, d'ailleurs peu prononcée. Bouillie avec de l'eau pendant quelques heures, elle s'acidifie sensiblement.

Chauffée à 240 degrés avec de l'eau, elle se décompose en grande partie et fournit de la mannitane et de l'acide butyrique.

7. Traitée à froid par un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique fumant, la mannite monobutyrique forme de l'éther butyrique et de la mannitane.

II. *Mannite dibutyrique :*

$$\begin{cases} C^{22}H^{18}O^{9} = 2C^{8}H^{8}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - 2H^{2}O^{2}, \\ C^{44}H^{36}O^{18} = 4C^{8}H^{8}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{10} - 4H^{2}O^{2}. \end{cases}$$

1. La mannite dibutyrique se prépare en faisant réagir un excès d'acide butyrique sur la mannite monobutyrique, entre 200 et 250 degrés. On l'extrait et on la purifie comme la mannite acétique.

2. C'est un liquide neutre, incolore, amer, assez fluide, soluble dans l'alcool, mais précipitable par l'eau de cette solution, même très-diluée.

3. Chauffée sur une lame de platine, elle se volatilise, puis brûle sans laisser de résidu.

§ 9.

MANNITES PALMITIQUES.

Une seule combinaison a été obtenue.

Mannite monopalmitique :

$$\begin{cases} C^{38}H^{36}O^{7} = C^{32}H^{32}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - H^{2}O^{2}, \\ C^{76}H^{72}O^{14} = 2C^{32}H^{32}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{10} - 2H^{2}O^{2}. \end{cases}$$

1. Cette substance se prépare en faisant réagir l'acide palmitique sur la mannite à 120 degrés, pendant quinze ou vingt heures, dans des tubes scellés. Après réaction, on ouvre les tubes, on enlève la couche de matière grasse, on la fond au bain-marie, on y ajoute un peu d'éther, puis un excès de chaux éteinte, et on maintient le tout au bain-marie pendant dix minutes. Cela fait, on épuise par l'éther bouillant, et on évapore

la solution éthérée au bain-marie. Le produit obtenu ne doit pas rougir le tournesol dissous dans l'alcool tiède; sinon, il est nécessaire de recommencer le traitement par la chaux et l'éther.

2. La mannite palmitique est une substance neutre, solide, blanche, semblable à la palmitine, douée d'une fusibilité analogue, soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau. Sa solution éthérée, abandonnée à l'évaporation spontanée, fournit des cristaux microscopiques analogues à ceux de la palmitine. Fondue, elle présente l'aspect de la cire.

3. Chauffé sur une lame de platine, ce corps se volatilise presque entièrement; vers la fin, il se carbonise et brûle sans résidu.

4. Chauffée avec de l'eau à 240 degrés, pendant quelques heures, la mannite palmitique régénère l'acide palmitique et la mannitane.

§ 10.

MANNITES STÉARIQUES.

On a préparé deux combinaisons neutres entre la mannite et l'acide stéarique : la mannite distéarique et la mannite tristéarique.

I. *Mannite distéarique :*

$$\left\{ \begin{array}{l} C^{77}H^{76}O^{11} = 2C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - H^{2}O^{2}. \\ C^{156}H^{152}O^{22} = 4C^{36}H^{36}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{10} - 2H^{2}O^{2}. \end{array} \right.$$

1. La mannite distéarique se prépare :

1°. En chauffant la mannite avec l'acide stéarique entre 200 et 250 degrés pendant quinze ou vingt heures;

2°. En chauffant de même la mannitane avec l'acide stéarique.

On l'extrait et on la purifie comme la mannite palmitique.

2. C'est une substance neutre, solide, blanche, semblable à la stéarine, douée d'une fusibilité analogue, soluble dans le sulfure de carbone, peu soluble dans l'éther froid, insoluble dans l'eau. Sa solution éthérée dépose, par refroidissement, des cristaux microscopiques analogues à ceux de la stéarine. Fondue, elle ressemble à de la cire.

3. Saponifiée à 100 degrés par la baryte, la mannite distéarique

a fourni, à la suite de simples traitements par l'eau et par l'acide carbonique :

Mannitane.......... 13,2

La formule exige :

Mannitane.......... 13,0

4. Chauffée sur une lame de platine, la mannite stéarique émet des vapeurs abondantes dont l'odeur devient vers la fin analogue à celle du caramel ; en même temps elle se carbonise et brûle sans résidu.

5. L'oxyde de plomb et la baryte la saponifient à 100 degrés et la transforment en acide stéarique et en mannitane.

6. Chauffée avec de l'eau à 240 degrés pendant quelques heures, la mannite distéarique régénère l'acide stéarique et la mannitane.

Chauffée avec la mannite à 180 degrés pendant huit ou dix heures, la mannite distéarique n'a pas changé de nature.

II. *Mannite tristéarique :*

$$\begin{cases} C^{114}H^{108}O^{11} = 3C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - 3H^{2}O^{2}, \\ C^{228}H^{216}O^{22} = 6C^{36}H^{36}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{10} - 6H^{2}O^{2}. \end{cases}$$

Ce corps se prépare en faisant réagir la mannite distéarique sur un grand excès d'acide stéarique, entre 220 et 250 degrés, pendant vingt ou trente heures. Après avoir extrait la matière neutre ainsi formée, il est bon de compléter l'action en lui faisant subir une seconde fois le même traitement. Finalement, on la purifie comme la mannite palmitique.

C'est un corps neutre tout semblable à la tristéarine.

§ 11.

MANNITES OLÉIQUES.

Une seule a été obtenue.

Mannite oléique :

$$\begin{cases} C^{42}H^{38}O^{7} = C^{36}H^{34}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - H^{2}O^{2}, \\ C^{84}H^{76}O^{14} = 2C^{36}H^{34}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{10} - 2H^{2}O^{2}. \end{cases}$$

1. Ce corps se prépare et se purifie comme la mannite palmitique, à cela près que l'on ajoute les précautions suivantes :

on fait bouillir dans le vide pendant quelques minutes la solution éthérée de mannite oléique; le froid produit par la volatilisation de l'éther détermine la précipitation d'un peu d'oléate de chaux que l'on sépare par le filtre, puis on achève l'évaporation. La mannite oléique ainsi obtenue doit être redissoute dans l'éther et soumise une seconde fois aux purifications précédentes.

2. C'est une substance neutre, presque incolore, semblable à la cire des modeleurs; elle se ramollit très-aisément par la chaleur en prenant une consistance visqueuse, ce qui la distingue de l'oléine. Si on la chauffe plus fortement, elle fond en un liquide jaunâtre. Sa dissolution, évaporée dans le vide, finit par l'abandonner sous forme d'une substance spongieuse, élastique et boursouflée, comparable soit à l'huile de ricin soumise à la distillation, soit à la matière cérébrale telle que la fournit l'évaporation de sa dissolution dans l'éther.

3. La mannite oléique, saponifiée par la chaux, régénère de l'acide oléique et de la mannitane.

§ 12.

MANNITES BENZOÏQUES.

On a obtenu deux combinaisons neutres entre la mannite et l'acide benzoïque : la mannite monobenzoïque et la mannite tribenzoïque.

I. *Mannite benzoïque :*

$$\left\{\begin{array}{l} C^{20}H^{10}O^{7} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - H^{2}O^{2}, \\ C^{40}H^{20}O^{14} = 2\,C^{14}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{10} - 2\,H^{2}O^{2}. \end{array}\right.$$

1. Ce corps se prépare en chauffant la mannite avec l'acide benzoïque à 200 degrés, pendant dix heures. On l'extrait par le même procédé que la mannite acétique; mais on l'obtient rarement neutre du premier coup : c'est pourquoi il est presque toujours nécessaire de réitérer les traitements de purification.

A 100 degrés, on forme seulement des traces d'un composé analogue ou identique. Un mélange d'acide sulfurique, d'acide benzoïque et de mannite, légèrement chauffé, produit également quelques traces d'un composé benzoïque neutre.

2. La mannite monobenzoïque est une substance neutre, ré-

sineuse, presque solide, extrêmement visqueuse, se laissant étirer en longs filaments. Son goût, nul d'abord, se développe peu à peu et devient âcre et aromatique. Ce corps est peu ou point soluble dans le sulfure de carbone, très-soluble dans l'éther et dans l'alcool absolu. On peut ajouter son volume d'eau à cette dernière solution diluée, sans la précipiter; 2 volumes d'eau y déterminent à froid un trouble qui disparaît à chaud; 3 ou 4 volumes d'eau produisent un précipité permanent.

3. Dissoute dans l'alcool aqueux, la mannite monobenzoïque a été saponifiée à 100 degrés par la baryte, dans un ballon fermé à la lampe. On a procédé comme il a été dit à l'occasion des mannites acétique et butyrique. On a obtenu :

Acide benzoïque............	66,2
Mannitane..................	42,2
	108,8

La formule exige :

Acide benzoïque............	65,6
Mannitane..................	44,1
	109,7

4. Chauffée sur une lame de platine, la mannite benzoïque développe une odeur analogue à celle des pommes brûlées, puis elle se carbonise et brûle sans résidu. Dans un tube, elle fournit du charbon et un sublimé cristallin qui paraît être de l'acide benzoïque.

5. Traitée à 100 degrés par les alcalis ou par l'oxyde de plomb, elle se saponifie avec régénération d'acide benzoïque et de mannitane. La saponification ne devient complète qu'au bout d'un temps extrêmement long, sans doute en raison de l'état physique de la mannite benzoïque.

6. Cette dernière substance, abandonnée pendant quelques mois au contact d'une eau légèrement alcoolisée, se liquéfie, devient légèrement acide, et dégage l'odeur de l'éther benzoïque.

Bouillie avec l'alcool, la mannite monobenzoïque développe cette même odeur. Traitée à froid par un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique fumant, elle forme de l'éther benzoïque,

de l'acide benzoïque et de la mannitane, entièrement soluble dans l'alcool absolu. La décomposition est rarement totale.

Dans toutes ses réactions, la mannite benzoïque se comporte comme une substance très-stable et très-difficile à dédoubler complétement.

II. *Mannite tribenzoïque :*

$$\begin{cases} C^{48}H^{18}O^{11} = 3\,C^{14}H^{6}O^{4} + C^{6}\,H^{6}\,O^{5} - 3\,H^{2}O^{2}, \\ C^{96}H^{36}O^{22} = 6\,C^{14}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{10} - 6\,H^{2}O^{2}. \end{cases}$$

1. La mannite tribenzoïque s'obtient en chauffant la mannite monobenzoïque avec une grande quantité d'acide benzoïque, entre 200 et 250 degrés, pendant vingt heures. On opère l'extraction de la matière neutre produite, on la traite une seconde fois par un excès d'acide benzoïque entre 200 et 250 degrés, puis on purifie définitivement le produit.

2. La mannite tribenzoïque est une substance neutre, solide, semblable à une résine.

3. Saponifiée par de la chaux, elle régénère l'acide benzoïque.

§ 13.

MANNITES NITRIQUES.

La mannite s'unit aisément avec l'acide nitrique fumant, soit qu'on emploie cet acide isolément, soit qu'on le mélange avec de l'acide sulfurique (1). Il existe plusieurs combinaisons de mannite et d'acide nitrique; deux surtout paraissent définies dans leur composition, à savoir la mannite dinitrique (2) :

$$C^{6}H^{4}O^{2},\ 2\,AzO^{5} = C^{6}\,H^{6}\,O^{5} + 2\,(AzO^{5}, HO) - 2\,H^{2}O^{2},$$

(1) FLORES DOMONTE et MÉNARD, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXIV, p. 390; 1847. Ils représentent cette substance par $C^{12}H^{8}O^{7}$, $5\,AzO^{5}$, formule que M. STENHOUSE préfère écrire $C^{12}H^{8}(AzO^{4})^{4}O^{12}$. — SOBRERO, même Recueil, t. XXV, p. 122; 1847. — SVANBERG et STAAF dans *Svanberg's Jahresb.*, t. XXVIII, p. 360; 1847. Ces auteurs admettent la formule $C^{12}H^{9}O^{8}$, $4\,AzO^{5}$, laquelle ne s'accorde point avec l'origine du produit, car la proportion d'hydrogène qu'elle indique ne correspond pas à la mannite. — KNOP, *Jahresb. von J. Liebig für* 1849, p. 467. — REINSCH, même Recueil, p. 469. — STRECKER, même Recueil, p. 468, représente ses analyses par la formule $C^{6}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{6}$. Cette formule a été généralement adoptée.

(2) C'est le composé de MM. SVANBERG et STAAF.

et la mannite trinitrique (1) :

$$C^6H^3O^2, 3AzO^5 + HO = C^6H^6O^5, HO + 3(AzO^5, HO) - 3H^2O^2,$$

On parlera seulement du dernier composé. Il est remarquable par sa forme cristalline, toute semblable en apparence à celle de la mannite, et par l'analogie de ses propriétés explosives avec celles de la poudre-coton.

Mannite trinitrique :

$$\begin{cases} C^6H^3O^2, 3AzO^5 + HO, \\ C^{12}H^6O^4, 6AzO^5 + 2HO. \end{cases}$$

1. On la prépare en mélangeant peu à peu 1 partie de mannite avec $4\frac{1}{2}$ parties d'acide nitrique et 10 parties d'acide sulfurique; on abandonne le tout pendant un quart d'heure, puis on délaye dans une grande quantité d'eau, et on recueille la matière insoluble dans l'eau. C'est la mannite trinitrique. On la purifie en la faisant recristalliser dans l'éther ou dans l'alcool. L'eau de lavage retient en dissolution une petite quantité d'un composé beaucoup plus fusible, que l'on peut extraire en saturant par le carbonate de potasse et en agitant ensuite la liqueur avec de l'éther.

2. Soumise à l'action de la chaleur, la mannite trinitrique détone faiblement, avec production d'une flamme livide et dégagement de vapeurs nitreuses. Si l'on opère dans une capsule, on y remarque la formation d'une substance fixe, douée d'une odeur de musc.

3. La mannite trinitrique, soumise à des réactions convenables, peut régénérer la mannite. En effet (2), le sulfhydrate d'ammoniaque et l'acétate de protoxyde de fer produisent cette transformation, en détruisant les éléments de l'acide nitrique dans la combinaison même. Quand la réaction est accomplie, on obtient à la fois de la mannite cristallisée et une substance sirupeuse, analogue ou identique avec la mannitane. L'action de la baryte est moins nette.

---

(1) D'après cette formule déduite de celle de M. Strecker, la mannite trinitrique paraît renfermer 1 équivalent d'eau de cristallisation.

(2) DESSAIGNES, *Comptes rendus*, t. XXXIII, p. 462; 1851. — BECHAMP, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 354; 1856.

§ 14.

MANNITES CHLORHYDRIQUES.

Un seul composé a été obtenu.

Mannite monochlorhydrique:

$$\begin{cases} C^6 H^5 Cl O^3 = C^6 H^6 O^5 + HCl - H^2O^2, \\ C^{12} H^{10} Cl^2 O^6 = C^{12} H^{12} O^{10} + 2 HCl - 2 H^2 O^2. \end{cases}$$

1. La mannite chlorhydrique se prépare en chauffant, à 100 degrés, pendant cinquante ou soixante heures, la mannite avec dix ou quinze fois son poids d'acide chlorhydrique; on emploie ce dernier à l'état de solution aqueuse *saturée* à froid. L'opération s'exécute dans des ballons de verre épais scellés à la lampe. Quand elle est terminée, on ouvre les ballons, on sature l'acide chlorhydrique par du carbonate de potasse, et on agite la liqueur avec de l'éther. On évapore l'éther et on obtient un sirop incolore, facilement redissoluble dans l'éther. On abandonne ce sirop dans le vide sec pendant quelques semaines. Des cristaux s'y forment lentement, et la masse devient presque solide. Cependant ces cristaux sont en réalité fort peu abondants, malgré les apparences. On les isole, on les égoutte sur du papier, on les comprime fortement, puis on les fait recristalliser deux ou trois fois dans l'éther, en les comprimant chaque fois. Ces cristaux constituent la mannite chlorhydrique; la liqueur sirupeuse au sein de laquelle ils se forment renferme probablement une ou plusieurs combinaisons analogues.

2. La mannite chlorhydrique est une substance neutre, solide, blanche, très-bien cristallisée. Elle offre sous le microscope un aspect semblable à celui de la mannite elle-même. Elle est très-soluble dans l'éther. Son goût est amer et aromatique; son odeur, nulle à froid, se développe à chaud et rappelle la monochlorhydrine.

3. Chauffée sur une lame de platine, la mannite chlorhydrique se volatilise sans résidu et sans décomposition sensible. Si l'on enflamme sa vapeur, elle brûle avec une flamme bordée de vert, en formant une grande quantité d'acide chlorhydrique. Fondue, puis refroidie, elle demeure quelque temps li-

quide, puis elle cristallise lentement, et reprend peu à peu son aspect ordinaire.

4. Sa dissolution alcoolique ne précipite pas le nitrate d'argent. La chaux la saponifie, avec régénération d'acide chlorhydrique et d'une substance analogue ou identique avec la mannitane.

§ 15.

COMBINAISONS ENTRE LA MANNITE ET L'ACIDE QUINOVIQUE.

Mannite quinovique :

$$C^{60}H^{46}O^{14} = C^{48}H^{38}O^{8} + 2\,C^{6}H^{6}O^{5} - 2\,H^{2}O^{2}.$$

Ce composé paraît identique avec un principe naturel extrait des quinquinas et désigné sous le nom d'amer quinique ou de quinovine (1); il est probable qu'il l'est également avec les substances qui résultent du premier dédoublement de la caïncine (2) et de la saponine (3).

La grande diffusion de ces deux principes dans le règne végétal donne beaucoup d'intérêt à l'étude de la quinovine.

Pour achever d'établir l'identité du principe naturel qui porte ce nom, avec la mannite quinovique, il suffirait de former ce dernier composé par les méthodes synthétiques exposées dans le présent chapitre.

§ 16.

COMBINAISONS ENTRE LA MANNITE ET L'ACIDE SULFURIQUE.

Entre la mannite et l'acide sulfurique on a préparé deux

---

(1) HLASIWETZ, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXI, p. 190; 1859.
La formule ci-dessus répond au corps séché à 160 degrés. C'est la formule normale d'un mannitanide neutre dérivé d'un acide bibasique.

(2) Principe trouvé dans la racine du caïnca et de diverses espèces de Rubiacées.

(3) Principe fort répandu dans le règne végétal et trouvé notamment dans la racine de la *Saponaria officinalis*, du *Polygala officinalis*, de diverses espèces d'œillets, dans les fruits de l'*Æsculus hippocastanum*, dans diverses espèces de *Lychnis* et d'*Anagallis*, etc.

combinaisons acides, l'acide mannimonosulfurique (1) et l'acide mannisesquisulfurique (2).

I. *Acide mannimonosulfurique :*

$$C^6H^5O^4, HO, S^2O^6 = C^6H^6O^5 + S^2O^6, H^2O^2 - H^2O^2.$$

Cet acide est un monomannitanide primaire du premier ordre,

$$M + B - H;$$

il présente vis-à-vis de la mannite monobenzoïque, par exemple, les mêmes relations que l'acide éthylsulfurique présente vis-à-vis de l'éther benzoïque.

On l'obtient en mélangeant à froid la mannite avec l'acide sulfurique; au bout de quelque temps, on délaye dans l'eau le mélange, on le neutralise par la craie, on le filtre, on ajoute à la liqueur un peu d'acétate de baryte, puis on la précipite par l'acétate de plomb tribasique. Le sel de plomb ainsi préparé correspond à la formule $C^6H^5PbO^5, S^2O^6 + 3PbO$.

On n'a point vérifié si cet acide peut régénérer la mannite ou la mannitane.

II. *Acide mannisesquisulfurique :*

$$C^{12}H^{11}O^9, 3HO, 3S^2O^6 = 2C^6H^6O^5 + 3(S^2O^6, H^2O^2) - 2H^2O^2.$$

Cet acide est un dimannitanide tertiaire du premier ordre,

$$2M + 3B - 2H;$$

il est fort distinct du précédent par sa composition; mais la différence qui existe entre les conditions de la préparation de ces deux corps n'est pas bien connue.

On obtient ses sels en traitant la mannite par l'acide sulfurique, délayant dans l'eau, saturant par le carbonate de plomb ou de baryte, et précipitant par l'alcool la liqueur filtrée. Les divers sels analysés répondent à la formule

$$C^{12}H^{11}M^3O^{12}, 3S^2O^6.$$

Ils se décomposent aisément en sulfates, mannite et acide sulfurique libre.

---

(1) FAVRE, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XI, p. 72; 1844.

(2) KNOP et SCHNEDERMANN, *Rapport annuel* présenté le..... 1845 par Berzelius, traduction française, p. 327. — KNOP, dans *Jahresb. von J. Liebig für* 1849, p. 469.

§ 17.

COMBINAISONS ENTRE LA MANNITE ET L'ACIDE TARTRIQUE.

Un seul composé a été obtenu.

Acide mannitritartrique :

$$C^{30}H^{18}O^{35} = 3\,C^{8}H^{6}O^{12} + C^{6}H^{6}O^{5} - 3\,H^{2}O^{2}.$$

1. Cette combinaison est acide; c'est un monomannitanide tertiaire du troisième ordre,

$$M + 3\,B - 3\,\dot{H},$$

qui offre vis-à-vis de la mannite tribenzoïque des relations analogues à celles que présente l'acide éthyltartrique vis-à-vis de l'éther benzoïque.

L'acide mannitritartrique est tribasique.

2. On le prépare en mélangeant poids égaux de mannite et d'acide tartrique, et en chauffant le tout à 100 ou à 120 degrés pendant cinq heures dans un vase ouvert. On obtient une masse visqueuse, très-acide, renfermant parfois des cristaux de mannite. L'acide ainsi formé n'est pas pur : il renferme de la mannite libre et probablement aussi de l'acide tartrique. Mais il est facile de préparer à l'état de pureté ses sels de chaux et de magnésie, et il suffit de redissoudre le premier dans l'eau et de le traiter par une proportion calculée d'acide oxalique pour obtenir une solution d'acide mannitartrique.

Si l'on fait bouillir la dissolution aqueuse de cet acide ou de l'un de ses sels, l'acide éprouve une décomposition graduelle et fixe les éléments de l'eau, en régénérant l'acide tartrique et le principe sucré.

3. Le sel de chaux s'obtient de la manière suivante. On broie la masse acide dont on vient de parler, avec un peu d'eau et de carbonate de chaux, jusqu'à ce que toute effervescence ait cessé; on filtre, et on lave légèrement les matières insolubles, lesquelles consistent en carbonate de chaux excédant et en tartrate de chaux régénéré.

La liqueur filtrée ne doit présenter aucune réaction acide; sinon, il faut la traiter de nouveau par la craie. Elle renferme

le sel calcaire de l'acide complexe, mélangé avec l'excès non combiné de la matière sucrée.

A cette liqueur, on ajoute la moitié de son volume d'alcool ordinaire, ce qui précipite le mannitartrate de chaux. On décante l'eau mère et on recueille le précipité sur un filtre; on le lave pendant quelque temps avec un mélange d'eau et d'alcool à volumes égaux. Cette seconde série d'opérations sépare le sel calcaire de l'excès de matière sucrée.

On redissout dans l'eau le sel calcaire, on filtre et on précipite de nouveau la dissolution en y ajoutant la moitié de son volume d'alcool.

On lave ce précipité avec un mélange d'alcool et d'eau, on le redissout dans l'eau et on le précipite une troisième fois par l'alcool. On sépare par cette méthode les dernières traces de tartrate de chaux et de matière sucrée.

4. Le sel ainsi préparé a la forme d'un précipité blanc, incolore, volumineux, d'aspect caséeux et privé de structure cristalline. On le sèche dans le vide à la température ordinaire et on l'obtient sous la forme d'une substance blanche et pulvérulente. Récemment précipité par l'alcool, il se dissout aisément dans l'eau; mais, s'il a été desséché dans le vide, sa dissolution ne s'opère plus qu'avec beaucoup de lenteur et de difficulté. Il est à peu près insoluble dans l'alcool étendu de 1 et même de 2 volumes d'eau; aussi la solution aqueuse de ce sel, après qu'elle a été mélangée avec son volume d'alcool et abandonnée au repos pendant vingt-quatre heures, ne retient-elle que des traces de sel calcaire. Au bout de quelques minutes, la précipitation n'est pas encore totale.

Les analyses du mannitartrate de chaux conduisent aux formules suivantes :

$C^{30}H^{15}Ca^{3}O^{35} + 6HO$ pour le sel séché dans le vide,

et

$C^{30}H^{15}Ca^{3}O^{35} + 2HO$ pour le sel séché à 140 degrés.

5. Le mannitartrate de chaux, chauffé sur une lame de platine, se carbonise en développant une odeur de caramel; il laisse finalement une cendre blanche et légère.

6. Saponifié par la chaux à 100 degrés, le mannitartrate de chaux se décompose très-lentement et régénère de l'acide tar-

trique et de la mannite cristallisée, mélangée avec un peu de mannitane.

On a ainsi obtenu, après des traitements très-prolongés, pour 100 parties de ce sel :

Mannite cristallisée, mélangée avec un peu de mannitane et donnant des cendres..................	19

D'après la formule ci-dessus, on aurait dû obtenir

Mannite cristallisée..............................	16

Voici comment s'exécute cette saponification : Dans un petit ballon on introduit un poids déterminé de mannitartrate de chaux, de la chaux éteinte et un peu d'eau; on maintient le tout à 100 degrés pendant cinquante ou soixante heures; puis on reprend par l'eau, on filtre, on précipite par l'acide carbonique la chaux dissoute, on évapore à sec au bain-marie, on reprend par l'alcool étendu d'un peu d'eau, et on évapore de nouveau; ce qui fournit la mannite et la mannitane régénérées. Quant à l'acide tartrique, si on veut l'isoler, on fait digérer à 100 degrés, avec du carbonate de potasse pur, la substance non dissoute lors de la première filtration; le tartrate de chaux insoluble est ainsi changé en tartrate de potasse soluble. On filtre, on sursature le carbonate de potasse par l'acide nitrique; on neutralise l'excès d'acide à l'aide de l'ammoniaque, puis on précipite par l'acétate de plomb. On décompose par l'hydrogène sulfuré le précipité lavé, et on obtient l'acide tartrique.

7. Le mannitartrate de magnésie se prépare comme le mannitartrate de chaux; seulement, dans ce cas, on sature l'acide mannitartrique par le sous-carbonate de magnésie. On précipite jusqu'à trois fois ce sel par l'alcool, comme il a été dit. Sa préparation est beaucoup plus pénible que celle du sel de chaux, parce que le sel de magnésie, précipité par l'alcool, ne tarde pas à s'agglomérer sous la forme d'une masse molle et demi-liquide, fort difficile à recueillir sur un filtre et à laver. Aussi vaut-il mieux le laisser se réunir et le laver par décantation, ce qui exige d'ailleurs beaucoup de temps. Ce sel est sensiblement soluble dans un mélange d'alcool et d'eau.

Les analyses du mannitartrate de magnésie, séché à 140 degrés, conduisent à la formule $C^{30} H^{15} Mg^{3} O^{35}$, 4 MgO.

C'est la formule d'un sel basique, ce qui ne doit pas surprendre, car il a été préparé avec un carbonate basique de magnésie.

Chauffé sur une lame de platine, le mannitartrate de magnésie se carbonise, dégage une odeur de caramel et laisse une cendre légère formée par la magnésie.

8. Saponifié par la chaux, à 100 degrés, le mannitartrate de magnésie régénère de l'acide tartrique, de la magnésie et de la mannitane.

100 parties de ce sel ont fourni :

Mannitane 8

La formule indique :

Mannitane 9

§ 18.

COMBINAISONS DE LA MANNITE AVEC LES ALCOOLS.

Ces combinaisons doivent être formées suivant les mêmes types que celles de la glycérine. Une seule a été obtenue : c'est celle de la mannite avec l'alcool ordinaire.

Éthylmannite :

$$C^{10}H^{10}O^{5} = C^{6}H^{6}O^{5} + C^{4}H^{6}O^{2} - H^{2}O^{2},$$
$$C^{20}H^{20}O^{10} = C^{12}H^{12}O^{10} + 2C^{4}H^{6}O^{2} - 2H^{2}O^{2}.$$

1. Pour préparer l'éthylmannite, on introduit dans un tube de la mannite, de la potasse, un peu d'eau, puis de l'éther bromhydrique ; on ferme à la lampe et l'on chauffe au bain-marie pendant trente ou quarante heures. Cela fait, on ouvre le tube, on agite son contenu avec de l'éther et l'on évapore la solution éthérée. On dessèche la combinaison obtenue en la chauffant d'abord au bain-marie, puis dans le vide.

2. C'est un liquide incolore, ou presque incolore, sirupeux, très-soluble dans l'éther, peu ou point soluble dans l'eau, mais soluble dans un mélange d'alcool et d'eau. Cette dernière dissolution est troublée par l'addition d'un excès d'eau. L'éthylmannite possède un goût amer peu prononcé.

Chauffée dans un tube, l'éthylmannite se carbonise. Sur une lame de platine, elle se volatilise entièrement, sans laisser de charbon. Dans le vide, elle est assez volatile, même à froid, pour rougir à la longue l'acide sulfurique placé dans son voisinage.

3. Traitée avec précaution par un mélange de 1 volume d'acide sulfurique et de 2 volumes d'acide butyrique, l'éthylmannite produit de l'éther butyrique. Il est probable que la mannitane se régénère en même temps.

4. On a essayé de préparer une combinaison entre deux alcools polyatomiques, à savoir la mannite et la glycérine. A cette fin, on a chauffé dans un tube un mélange de potasse, de mannite et de dichlorhydrine.

On a obtenu une matière solide et incolore, mais insoluble dans tous les dissolvants, ce qui n'a pas permis de la purifier ni d'en établir la constitution véritable.

§ 19.

COMPOSÉS FORMÉS PAR DÉSHYDRATATION DE LA MANNITE.

A la mannite peuvent répondre les composés suivants :

Mannitane	$C^6H^6O^5$
Mannide	$C^6H^5O^4$
Mannitanide proprement dit	$C^6H^4O^3$
Éther mannitanique	$C^6H^3O^2$
Épimannitanide	C^6H^2O
Mannitène	C^6H

et divers autres corps dérivés des combinaisons mannitiques, conformément à ce qui a été dit à l'occasion de la glycérine.

Parmi ces composés, les seuls qui aient été obtenus jusqu'ici sont la mannitane, dont il a déjà été question, et le mannide.

Mannide : $C^6H^5O^4$ ou $C^{12}H^{10}O^8$.

1. Ce corps a été préparé dans des circonstances toutes particulières que l'on va signaler.

Ayant fait réagir l'acide butyrique sur la mannite, dans

des tubes fermés à la lampe, entre 200 et 250 degrés, on a décanté le liquide butyrique contenu dans les tubes. Au fond se trouvait une grande quantité de mannite cristallisée, imprégnée d'une substance liquide. On a dissous dans l'eau ces deux derniers produits, évaporé, repris par l'alcool absolu, évaporé de nouveau, épuisé le résidu par l'éther, repris par l'alcool absolu, etc. On a ainsi obtenu le mannide.

2. C'est une substance sirupeuse, à peine liquide, douée d'un goût sucré, puis amer, très-soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool absolu.

Séché à 120 degrés, son analyse conduit à la formule $C^6H^5O^4$.

Le mannide est neutre. Porté à 140 degrés, il émet une vapeur très-visible ; il paraît même sensiblement volatil à 100 degrés. Si on le chauffe sur une lame de platine, il s'évapore presque entièrement, sans décomposition apparente.

3. Il est extrêmement déliquescent et absorbe à l'air libre, en douze heures, plus de 40 pour 100 de son poids d'eau. Dans une atmosphère saturée d'humidité, cette absorption peut s'élever, au bout de quatre jours, jusqu'à 80 pour 100. Toutefois, si l'on abandonne le mannide à l'air pendant quelques semaines, le poids de l'eau qu'il a d'abord absorbée diminue peu à peu. En même temps se forment lentement des cristaux de mannite ordinaire, dont la nature a été vérifiée par l'analyse et par l'examen microscopique.

4. Le mannide, traité à 100 degrés par la baryte, fournit également un peu de mannite, sans éprouver rien d'analogue à une saponification.

5. Chauffé à 200 degrés avec l'acide benzoïque, le mannide produit un composé neutre, soluble dans l'éther, semblable ou identique à la mannite benzoïque. A 100 degrés, il s'unit avec l'acide sulfurique.

6. Si l'on essaye de pousser la déshydratation de la mannite plus loin que le mannide, en opérant avec le concours de la chaleur, tantôt seule, tantôt aidée par l'action des acides concentrés, on obtient des matières brunes et humoïdes, analogues à celles que fournissent les sucres dans les mêmes conditions. Ce sont là sans doute des substances dont la formule renferme un nombre d'équivalents de carbone multiple de celui de la mannite.

§ 20.

COMPOSÉS MANNITIQUES RENFERMANT DES MÉTAUX.

Les seuls connus sont les combinaisons de la mannite avec certaines bases. On se bornera à citer les formules de quelques-unes :

Mannite et chaux :

$$C^6H^7O^6, CaO — C^6H^7O^6, 3CaO — 2C^6H^7O^6, CaO.$$

Mannite et baryte :

$$C^6H^7O^6, 2BaO.$$

Mannite et oxyde de plomb :

$$C^6H^5O^4, 2PbO — C^6H^5O^4, 3PbO.$$

Tous ces composés reproduisent aisément la mannite, lorsqu'on les traite par un acide qui s'empare de l'oxyde basique.

Les combinaisons ammoniacales de la mannite sont inconnues.

§ 21.

DÉRIVÉS MANNITIQUES OBTENUS PAR RÉDUCTION.

A la mannite peuvent répondre :

1°. Des carbures d'hydrogène, C^6H^7, C^6H^6, C^6H^5, etc., ou bien peut-être, $C^{12}H^{14}$, $C^{12}H^{13}$, $C^{12}H^{12}$, $C^{12}H^{11}$, $C^{12}H^{10}$, etc.

Aucun n'a été préparé jusqu'ici avec cette substance.

2°. Des composés oxygénés, $C^6H^7O^6 — mO — nHO$, ou bien $C^{12}H^{14}O^{12} — mO^2 — nH^2O^2$, tous formés suivant les types généraux qui ont été énoncés à l'occasion de la glycérine.

Parmi ces corps on signalera

l'acide propionique.............................. $C^6H^6O^4$

obtenu dans la réaction de l'hydrate de potasse sur la mannite, à la température de 200 degrés ;

et la métacétone.................................... C^6H^5O

engendrée par la distillation sèche de la mannite en présence de la chaux.

On n'a pas cherché à régénérer la mannite avec ces composés.

§ 22.

DÉRIVÉS MANNITIQUES OBTENUS PAR OXYDATION.

A la mannite peuvent répondre :

1°. Des aldéhydes encore inconnus;

2°. Des acides.

Toutes ces substances dériveront des mêmes types généraux qui ont été exposés pour les composés glycériques. On a obtenu effectivement au moyen de la mannite

l'acide lactique .... $C^6H^6O^6$

$$C^6H^7O^6 - H = C^6H^6O^6,$$

mais seulement par voie de fermentation ; et l'on a signalé

l'acide saccharique .... $C^{12}H^{10}O^{16}$

formé par oxydation directe, en vertu d'une équation analogue à celle qui répond à l'acide glycérique :

$$2C^6H^7O^6 - 2H + 2O^2 = C^{12}H^{10}O^{16}.$$

On n'a pas cherché à reproduire la mannite avec les produits d'oxydation qui viennent d'être rappelés.

SECTION III.

DULCITE ET SES DÉRIVÉS.

---

§ 1.

DULCITE : $C^{12}H^{14}O^{12} = 2C^6H^7O^6 = 2(C^6H^6O^6, HO)$.

1. La dulcite (1) est un principe sucré isomérique avec la mannite, extrait d'une substance venue de Madagascar, mais dont l'origine botanique est demeurée jusqu'ici inconnue.

---

(1) Synonymes : dulcose, dulcine.

Laurent avait représenté cette substance par la formule $C^{14}H^{14}O^{14}$, et l'avait regardée comme homologue des glucoses, *Comptes rendus*, t. XXX, p. 41, 339, et t. XXXI, p. 694 ; 1850. — M. Jacquelain a proposé la formule $C^{10}H^{12}O^{10}$;

Les combinaisons de la pinite avec les acides ou *pinitides* sont isomériques avec celles de la mannitane et de la dulcitane; elles sont comparables, au même titre que ces dernières, avec les corps gras neutres et avec les éthers.

Voici celles qui ont été analysées.

I. *Pinite monostéarique :*

$$\begin{cases} C^{42}H^{40}O^{7} = C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - H^{2}O^{2}, \\ C^{84}H^{80}O^{14} = 2\,C^{36}H^{36}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{10} - 2\,H^{2}O^{2}. \end{cases}$$

1. Ce composé se prépare en chauffant la pinite et l'acide stéarique pendant quelques heures, entre 200 et 250 degrés, dans un tube scellé. On l'extrait et on le purifie comme la monostéarine.

2. C'est un corps neutre, solide, incolore, tout semblable à la stéarine et soluble dans les mêmes dissolvants.

Son analyse conduit à la formule $C^{42}H^{40}O^{7}$.

3. Saponifiée par la chaux, la pinite monostéarique se résout en acide stéarique et en pinite difficilement cristallisable. Le poids de cette dernière s'élevait, dans une expérience, aux 21 centièmes de celui de la matière saponifiée : la formule exige 23 centièmes.

II. *Pinite distéarique :*

$$\begin{cases} C^{78}H^{76}O^{11} = 2\,C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - H^{2}O^{2}, \\ C^{156}H^{152}O^{22} = 4\,C^{36}H^{36}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{10} - 2\,H^{2}O^{2}. \end{cases}$$

1. Ce composé s'obtient en chauffant vers 220 degrés la pinite monostéarique avec une nouvelle proportion d'acide stéarique. On le purifie comme les stéarines.

2. C'est un corps neutre, solide, cireux, tout pareil aux stéarines et soluble dans les mêmes dissolvants.

Son analyse conduit à la formule $C^{78}H^{76}O^{11}$.

III. *Pinite monobenzoïque :*

$$\begin{cases} C^{20}H^{10}O^{7} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - H^{2}O^{2}, \\ C^{40}H^{20}O^{14} = 2\,C^{14}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{10} - 2\,H^{2}O^{2}. \end{cases}$$

1. Ce composé s'obtient en chauffant la pinite et l'acide benzoïque, entre 200 et 250 degrés, pendant quelques heures. On l'extrait et on le purifie comme la benzoïcine.

Dans les conditions de fermentation où la mannite donne naissance à un sucre véritable, la dulcite paraît fournir un composé de même nature.

7. On remarquera que les propriétés de la dulcite sont à peu près les mêmes que celles de la mannite. Les différences essentielles résident dans les formes cristallines et dans l'aptitude de la dulcite à fournir de l'acide mucique.

La ressemblance de la dulcite et de la mannite se retrouve dans les combinaisons de ces deux principes. Elle est si grande, qu'il suffit de connaître l'histoire physique et chimique des composés mannitiques pour prévoir celle des composés dulcitiques. Les formules sont ordinairement les mêmes; seulement les corps générateurs sont isomériques, et l'isomérie persiste dans leurs combinaisons. On va exposer rapidement l'histoire des dérivés dulcitiques, ou *dulcitanides;* cette histoire est moins complète jusqu'ici que celle des dérivés mannitiques.

§ 2.

DULCITANE : $C^{12}H^{12}O^{10} = 2C^6H^6O^5$.

1. La dulcitane joue vis-à-vis des composés dulcitiques le même rôle que la mannitane vis-à-vis des composés mannitiques. La dulcitane, $C^6H^6O^5$, ne diffère de la dulcite, $C^6H^7O^6$, que par les éléments de l'eau. Elle s'obtient par les mêmes procédés que la mannitane, à savoir :

1°. En décomposant les combinaisons de la dulcite avec les acides par l'eau, par les acides ou par les alcalis;

2°. En chauffant la dulcite au voisinage de 200 degrés pendant un certain temps.

On l'extrait et on la purifie en suivant la même marche que pour la mannitane.

2. La dulcitane est une substance neutre, sirupeuse, à peine liquide, douée d'un goût légèrement sucré; elle est insoluble dans l'éther, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, même absolu.

Elle se volatilise en proportion sensible à 120 degrés.

3. Traitée à 100 degrés par la baryte, elle revient en partie à l'état de dulcite cristallisée. Elle éprouve la même transformation sous l'influence du temps, mais toujours d'une manière incomplète.

§ 3.

COMBINAISONS DE LA DULCITE AVEC LES ACIDES.

Les combinaisons de la dulcite avec les acides se forment exactement dans les mêmes conditions que celles de la mannite, et sont douées de propriétés et de réactions toutes pareilles. Elles donnent lieu aux mêmes rapprochements vis-à-vis des corps gras neutres et des éthers. Sans revenir sur les développements généraux qui ont été donnés à l'occasion des mannitanides et qu'il suffirait de répéter en parlant des dulcitanides, on va se borner à indiquer parmi ces derniers ceux qui ont été plus spécialement étudiés et analysés.

I. *Dulcite butyrique :*

$$\begin{cases} C^{14}H^{12}O^7 = C^8H^8O^4 + C^6H^6O^5 - H^2O^2, \\ C^{28}H^{24}O^{14} = 2C^8H^8O^4 + C^{12}H^{12}O^{10} - 2H^2O^2. \end{cases}$$

1. Ce composé s'obtient en chauffant la dulcite avec l'acide butyrique à 200 degrés pendant quelques heures. On l'extrait et on le purifie exactement comme la mannite butyrique.

2. C'est un liquide neutre, oléagineux, peu fluide, incolore, inodore, doué d'un goût amer et butyreux; il est peu soluble dans l'eau, fort soluble dans l'éther et dans l'alcool absolu.

Son analyse conduit à la formule $C^{14}H^{12}O^7$.

Les actions de la chaleur et des réactifs sur ce corps sont pareilles à celles qu'éprouve la mannite butyrique.

3. L'alcool mêlé d'acide chlorhydrique décompose la dulcite butyrique avec formation d'éther butyrique et de dulcitane.

II. *Dulcite monostéarique :*

$$\begin{cases} C^{42}H^{40}O^7 = C^{36}H^{36}O^4 + C^6H^6O^5 - H^2O^2, \\ C^{84}H^{80}O^{14} = 2C^{36}H^{36}O^4 + C^{12}H^{12}O^{10} - 2H^2O^2. \end{cases}$$

1. Ce composé se prépare en faisant agir la dulcite sur l'acide stéarique vers 200 degrés. Sa purification s'opère par les mêmes méthodes que celle des stéarines; seulement il est plus difficile d'arriver à obtenir un produit parfaitement neutre et exempt d'acide stéarique libre.

2. La dulcite monostéarique est un composé neutre, solide, blanc, tout semblable à la monostéarine par son aspect et par les actions qu'il éprouve de la part de la chaleur et des dissolvants. Il est de même cristallisable.

Son analyse conduit à la formule $C^{42}H^{40}O^{7}$.

3. Cette analyse a été confirmée par une saponification opérée à 100 degrés à l'aide de la chaux éteinte. Au bout d'un temps très-long et après les purifications convenables, 100 parties de dulcite monostéarique ont fourni 25,4 de dulcitane, mélangée de dulcite régénérée consécutivement.

La formule indique 28,6 centièmes de dulcitane.

III. *Dulcite distéarique :*

$$\begin{cases} C^{78}H^{74}O^{9} = 2\,C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - 2\,H^{2}O^{2}, \\ C^{156}H^{148}O^{18} = 4\,C^{36}H^{36}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{10} - 4\,H^{2}O^{2}. \end{cases}$$

Ce composé a été obtenu en chauffant la dulcite vers 220 degrés, en présence d'un grand excès d'acide stéarique. On purifie la dulcite distéarique comme les stéarines. Elle est neutre et ses propriétés physiques et chimiques sont semblables à celles des stéarines.

Son analyse conduit à la formule $C^{78}H^{74}O^{9}$.

IV. *Dulcite benzoïque :*

$$\begin{cases} C^{20}H^{10}O^{7} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - H^{2}O^{2}, \\ C^{40}H^{20}O^{14} = 2\,C^{14}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{10} - 2\,H^{2}O^{2}. \end{cases}$$

1. Ce composé s'obtient et se purifie comme la mannite benzoïque.

2. C'est un corps neutre, résineux, semblable à la térébenthine. Il est insoluble dans l'eau, fort soluble dans l'éther.

Son analyse conduit à la formule $C^{20}H^{10}O^{7}$.

3. Traité par l'alcool mêlé d'acide chlorhydrique, il produit de l'éther benzoïque.

4. Saponifié par la chaux éteinte, il se résout en benzoate de chaux et en dulcitane, mélangée de dulcite.

100 parties ont fourni ainsi (1) 47 parties de dulcitane, mêlée

(1) Sur la marche suivie, *voir* p. 186 et 189.

II. *Quercite benzoïque.*

1. Ce composé se prépare en chauffant vers 200 degrés la quercite avec l'acide benzoïque. On le purifie comme les benzoïcines.

2. C'est un corps neutre, solide, insoluble dans l'eau, fort soluble dans l'éther.

3. Il résiste très-longtemps à l'action des agents de décomposition, à la température de 100 degrés, résistance qu'il doit sans doute à son état physique; en effet, cet état est analogue à celui d'une résine et rend les contacts extrêmement imparfaits. Cependant l'oxyde de plomb finit par résoudre la quercite benzoïque en acide benzoïque et en quercite. L'alcool mêlé d'acide chlorhydrique la décompose également, avec production d'éther benzoïque.

III. *Quercite nitrique.*

Ce composé (1) se prépare comme la mannite trinitrique. Il est incristallisable, résinoïde, détonant, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Traité par le sulfhydrate d'ammoniaque, il régénère la quercite.

IV. *Acide quercitartrique :*

$$\begin{cases} C^{22}H^{16}O^{27} = 2C^8H^6O^{12} + C^6H^6O^5 - H^2O^2 \\ C^{44}H^{32}O^{54} = 4C^8H^6O^{12} + C^{12}H^{12}O^{10} - 2H^2O^2 \end{cases}$$

Cet acide se prépare et se purifie comme l'acide mannitartrique. Il est tribasique (ou sébasique, si l'on double sa formule).

L'analyse de son sel calcaire séché à 110 degrés conduit à la formule $C^{22}H^{13}Ca^3O^{27} + 2Aq$.

V. *Dérivés divers.*

Les dérivés quercitiques formés, soit par combinaison avec les alcools ou avec l'ammoniaque, soit par déshydratation, réduction, oxydation, etc., sont inconnues.

On connaît seulement (1) un composé barytique :

$$C^{12}H^{12}O^{10}, BaO + 2Aq.$$

---

(1) Dessaignes, *loco citato.*

SECTION VI.

MÉLAMPYRITE.

§ 1.

MÉLAMPYRITE : $C^{12}H^{14}O^{12}$.

1. La mélampyrite (1) est un principe contenu dans le *Melampyrum nemorosum* (L.).

Elle se présente sous l'aspect de cristaux prismatiques. Elle est incolore et inodore, douée d'un goût très-faiblement sucré. Elle n'a pas de pouvoir rotatoire. Sa densité est égale à 1,47. Elle se dissout, à 15 degrés, dans 25 parties d'eau, et dans 1360 parties d'alcool à 90 degrés aréométriques; elle est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante.

2. La mélampyrite fond à 186 degrés en un liquide incolore qui recristallise par le refroidissement. Elle se détruit vers 300 degrés.

3. Les acides nitrique et sulfurique s'y combinent à froid. Les acides dilués ne l'altèrent pas, même à 100 degrés. Les bases puissantes s'y combinent; l'acétate de plomb ammoniacal et le sulfate de cuivre ammoniacal la précipitent.

4. L'acide nitrique oxyde la mélampyrite avec formation d'acide mucique. L'oxyde de cuivre en solution alcaline n'agit pas sur elle, soit avant, soit après l'action des acides dilués.

§ 2.

Il est probable que la mélampyrite est apte à se combiner avec les acides en général et à fournir des dérivés analogues et peut-être isomères avec ceux de la mannite et de la dulcite; ce qui l'assimilerait à un alcool polyatomique; mais on ne l'a

(1) Synonyme : mélampyrine. HÜNEFELD dans *Berzelius's Jahresb.*, t. XVII, p. 312; 1836, édition allemande. — EICHLER dans *Jahresb. von Liebig für* 1856, p. 665.

Ce principe offre une grande analogie avec la dulcite : il serait utile de mesurer sa forme cristalline pour établir s'il en diffère réellement.

chloroforme, presque insoluble dans l'alcool absolu, un peu plus soluble dans l'alcool ordinaire bouillant.

La pinite est neutre et se représente par la formule $C^6H^6O^5$, ou $C^{12}H^{12}O^{10}$.

On voit que la pinite ne diffère de la mannite et de la dulcite que par les éléments de l'eau. Elle offre la même composition, le même équivalent, la même fonction chimique que la mannitane, la dulcitane et la quercite; mais elle se distingue de ces trois principes par sa cristallisation et par son pouvoir rotatoire.

La densité de la pinite est égale à 1,52.

Ce corps est dextrogyre; son pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte de passage et observé à la température de 6 degrés, est représenté par le nombre suivant :

$$[\alpha]_j = +58^\circ,6.$$

L'acide chlorhydrique fumant ne le modifie pas à 100 degrés, du moins dans l'espace de dix minutes.

4. La pinite peut être portée jusqu'à 150 degrés, sans changer de poids, sans fondre et sans se colorer sensiblement. Chauffée avec précaution dans le vide barométrique, elle ne distille pas encore à une température à laquelle le mercure entre en ébullition (dans le vide); seulement on voit s'élever à la surface de la pinite fondue des vapeurs blanches qui se condensent aussitôt. Cette opération altère à peine la pinite et on peut la faire recristalliser ensuite. Chauffée à l'air libre, elle fond, bout, dégage un liquide aqueux et empyreumatique, et se change en partie en une matière noire et insoluble. Si l'on ne dépasse pas 250 degrés, la plus grande partie de la pinite résiste cependant à la décomposition, se redissout dans l'eau et recristallise. La température est-elle portée plus haut, la pinite se détruit complétement, en dégageant une odeur de caramel; si l'on opère dans un tube, elle se change en grande partie dans une substance volatile, de nature goudronneuse; sur une lame de platine, elle se carbonise et brûle sans résidu.

5. La pinite ne fermente pas sous l'influence de la levûre de bière, soit avant, soit après un traitement chlorhydrique. Après avoir été soumise à l'action de la levûre, elle recristallise et conserve tous ses caractères chimiques.

Voici quelles actions elle éprouve de la part des réactifs.

6. La potasse, l'ammoniaque, la baryte n'altèrent la pinite ni à froid, ni à 100 degrés. La chaux se dissout dans les solutions aqueuses de pinite un peu plus abondamment que dans l'eau pure. Chauffée fortement avec la potasse ou la chaux, la pinite se décompose, en dégageant une vapeur âcre et épaisse dont l'odeur est analogue à celle de l'acide tartrique brûlé.

La pinite ne réduit pas le tartrate cupropotassique; elle est précipitée par l'acétate de plomb ammoniacal, mais elle ne l'est point par l'acétate neutre.

L'acide chlorhydrique fumant n'altère pas sensiblement à 100 degrés la pinite pure; car on peut la dissoudre dans une grande quantité de cet acide et évaporer le liquide au bain-marie : la pinite recristallise comme à l'ordinaire. Seulement elle se colore un peu pendant cette épreuve.

Les acides stéarique et benzoïque, chauffés avec la pinite dans des tubes scellés, entre 200 et 250 degrés, forment des combinaisons neutres particulières.

L'acide sulfurique dilué et bouillant n'altère pas la pinite. Concentré, il la dissout lentement à une douce chaleur et paraît former un acide pinisulfurique, dont le sel de chaux est soluble et décomposable pendant la concentration de sa dissolution. Si l'on chauffe sans précaution un mélange de pinite et d'acide sulfurique, ce mélange noircit et se carbonise.

L'acide nitrique attaque à chaud la pinite en formant des composés particuliers, parmi lesquels paraissent se trouver des dérivés nitriques; puis il se produit un peu d'acide oxalique.

La pinite réduit à chaud le nitrate d'argent ammoniacal; elle n'agit pas sur le perchlorure de fer et n'empêche pas sa précipitation par l'ammoniaque.

L'iodure de phosphore, PI^2, réagit vivement à chaud sur une solution sirupeuse de pinite; la matière se carbonise en partie; en même temps se développe une huile volatile très-réfringente, dont l'odeur rappelle à la fois l'acétone, le phénol et l'aldéhyde salicylique.

§ 2.

La pinite fournit des dérivés semblables à ceux de la mannitane et formés précisément suivant les mêmes équations générales.

Voici quelles sont les plus connues parmi ses combinaisons ou *érythrides*. Elles se rattachent aux mêmes types généraux de formules qui ont été développées à l'occasion de la glycérine et de la mannite.

L'une d'entre elles, l'érythrite diorsellique, existe dans la nature, et constitue la matière tinctoriale de certains lichens.

I. *Érythrite distéarique :*

$$C^{84}H^{83}O^{16} = 2\,C^{36}H^{36}O^{4} + C^{12}H^{15}O^{12} - 2\,H^{2}O^{2}.$$

1. Ce composé s'obtient en chauffant l'érythrite avec l'acide stéarique entre 200 et 250 degrés, pendant quelques heures. On l'extrait et on le purifie comme la monostéarine.

2. C'est un corps neutre, solide, cireux, incolore, tout pareil aux stéarines, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther.

Ses analyses (1) conduisent à la formule $C^{84}H^{83}O^{16}$.

3. Saponifié par la chaux, ce corps se résout en stéarate de chaux et en érythrite cristallisée. Le poids de cette dernière s'élève à près du quart du poids de la matière décomposée.

II. *Érythrite dibenzoïque :*

$$C^{40}H^{23}O^{16} = 2\,C^{14}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{15}O^{12} - 2\,H^{2}O^{2}.$$

1. Ce composé s'obtient en chauffant l'érythrite avec l'acide benzoïque, entre 200 et 250 degrés. On l'extrait et on le purifie comme la benzoïcine.

---

suffit de la diviser par deux pour obtenir les rapports $C^{4}H^{5}O^{4}$, lesquels ne diffèrent de ceux du glycol, $C^{4}H^{6}O^{4}$, que par 1 équivalent d'hydrogène. C'est la même relation que celle qui existe entre la mannite, $C^{6}H^{7}O^{6}$, et la glycérine, $C^{6}H^{8}O^{6}$. Elle conduirait à faire dériver l'érythrite d'un bromure d'acétyle, $C^{4}H^{3}Br^{3}$, encore inconnu, mais homologue du bromure d'allyle, $C^{6}H^{5}Br^{3}$. Cette dérivation se ferait par les mêmes réactions qui fournissent la glycérine au moyen de la tribromhydrine, ou le glycol au moyen du bromure d'éthylène :

$$\underset{\text{Bromure d'éthylène}}{C^{4}H^{4}Br^{2}} - 2\,HBr + 4\,HO = \underset{\text{Glycol.}}{C^{4}H^{6}O^{4}}$$

$$\underset{\text{Bromure d'acétyle.}}{C^{4}H^{3}Br^{3}} - 3\,HBr + 4\,HO = \underset{\text{Érythrite.}}{C^{4}H^{5}O^{4}}.$$

(1) Trouvé : C = 71,1 H = 11,0.
La formule exige : C = 70,6 H = 11,5.

2. C'est un corps neutre, de consistance solide et résineuse, soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther, insoluble dans l'eau.

Son analyse conduit à la formule $C^{20} H^{10} O^{7}$.

3. Traité par l'alcool absolu et l'acide chlorhydrique, il se décompose difficilement; il finit par se résoudre ainsi en éther benzoïque et en pinite lentement cristallisable.

4. La chaux le saponifie à 100 degrés, mais l'opération exige un temps très-long pour être complète. Elle fournit du benzoate de chaux et de la pinite.

Les poids réunis de ces deux composés représentaient, dans une expérience, les 116 centièmes de celui de la pinite monobenzoïque saponifiée. La formule exige 119.

IV. *Pinite dibenzoïque :*

$$\left\{\begin{array}{l} C^{34} H^{16} O^{11} = 2\,C^{14} H^{6} O^{4} + C^{6} H^{6} O^{5} - H^{2} O^{2}, \\ C^{68} H^{32} O^{22} = 4\,C^{14} H^{6} O^{4} + C^{12} H^{12} O^{10} - 2\,H^{2} O^{2}. \end{array}\right.$$

1. Ce composé s'obtient en chauffant entre 200 et 250 degrés la pinite monobenzoïque avec l'acide benzoïque. On l'extrait et on le purifie comme les benzoïcines.

2. C'est un corps neutre, de consistance solide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther.

Son analyse conduit à la formule $C^{34} H^{16} O^{11}$.

V. *Acide pinitartrique :*

$$\left\{\begin{array}{l} C^{30} H^{18} O^{35} = 3\,C^{8} H^{6} O^{12} + C^{6} H^{6} O^{5} - 3\,H^{2} O^{2}, \\ C^{60} H^{36} O^{70} = 6\,C^{8} H^{6} O^{12} + C^{12} H^{12} O^{10} - 6\,H^{2} O^{2}. \end{array}\right.$$

Cet acide s'obtient comme l'acide mannitartrique et se purifie exactement de la même manière. Il est isomérique avec lui.

L'analyse de son sel calcaire séché à 110 degrés conduit à la formule $C^{30} H^{15} Ca^{3} O^{35} + 6\,Aq$.

VI. *Dérivés divers.*

On n'a étudié jusqu'ici, ni les combinaisons de la pinite avec les alcools, ou avec l'ammoniaque, ni ses dérivés obtenus par déshydratation, réduction, chloruration, etc.

On connaît seulement l'une de ses combinaisons métal-

cide sulfurique; au bout d'une demi-heure, le tout se prend en une bouillie cristalline. On filtre sur de l'amiante; on lave à l'eau froide, on presse, et l'on fait recristalliser dans l'alcool.

2. L'érythrite hexanitrique se présente en cristaux brillants et lamelleux, neutres, fusibles à 61 degrés, susceptibles de détoner par le choc ou par l'influence de la chaleur.

VI. *Acide érythritétratartrique :*

$$C^{44}H^{35}O^{56} = 4C^8H^6O^{12} + C^{12}H^{15}O^{12} - 2H^2O^2.$$

Cet acide se prépare en faisant agir à 100 degrés l'acide tartrique sur l'érythrite. On le purifie comme l'acide mannitartrique. Il est sébasique.

L'analyse de son sel calcaire, séché à 110 degrés, conduit à la formule $C^{44}H^{29}Ca^6O^{56} + 4Aq$.

Cette formule répond à celle de l'acide quercitartrique; pour le vérifier, il suffit de remplacer dans la formule de ce dernier acide les éléments de la quercite, $C^{12}H^{12}O^{10}$, par ceux de l'érythrite, $C^{12}H^{15}O^{12}$.

VII. *Érythrite diorsellique :*

$$C^{44}H^{25}O^{22} = 2C^{16}H^8O^8 + C^{12}H^{15}O^{12} - 3H^2O^2.$$

Dans la plupart des lichens tinctoriaux existe un principe particulier désigné tour à tour sous le nom d'érythrine et d'acide érythrique, et qui joue un rôle essentiel dans la formation de la matière colorante.

Ce principe (1) peut être assimilé aux composés dont il est ici question, ce qui conduit avec probabilité à le regarder comme de l'érythrite diorsellique. C'est un érythride secondaire du troisième ordre :

$$E + 2B - 3H.$$

En effet, il se dédouble, sous l'influence des bases, ou même

(1) *Voir* l'histoire de ce principe dans *Fortsetzung von Gmelin's Handbuch der Chemie*, t. VI, 297; 1855.

4. La quercite, chauffée vers 200 ou 250 degrés avec les acides stéarique, benzoïque et analogues, s'y combine et forme des composés neutres comparables aux corps gras. Elle s'unit aux acides sulfurique et nitrique, dès la température ordinaire, et à l'acide tartrique, à 100 degrés. Les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés ne la carbonisent point à froid. Les mêmes acides dilués ne lui font pas acquérir la propriété de fermenter sous l'influence de la levûre de bière.

5. Les alcalis puissants ne l'altèrent pas, même à 100 degrés, mais ils finissent par la détruire à une température plus élevée. Les solutions aqueuses de quercite dissolvent la chaux et surtout la baryte; elles sont précipitées à l'état concentré par l'acétate de plomb ammoniacal.

La quercite ne réduit le tartrate cupropotassique, ni directement, ni après avoir bouilli avec les acides.

6. Oxydée par l'acide nitrique, elle ne produit pas d'acide mucique, mais surtout de l'acide oxalique.

§ 2.

Les dérivés de la quercite ou *quercitides* sont formés suivant les mêmes types de formules que ceux de la mannitane, de la dulcitane et de la pinite, et isomériques avec eux. Voici les plus connus.

I. *Quercite stéarique :*

$$\begin{cases} C^{42}H^{40}O^{7} = C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - H^{2}O^{2}, \\ C^{84}H^{80}O^{14} = 2C^{36}H^{36}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{10} - 2H^{2}O^{2}. \end{cases}$$

1. Ce composé se prépare en chauffant la quercite avec l'acide stéarique, vers 200 degrés, pendant quelques heures, dans un tube scellé. On l'extrait et on le purifie comme la monostéarine.

2. La quercite stéarique est un corps neutre, solide, cireux, incolore, tout semblable aux stéarines. Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'éther.

Son analyse conduit à la formule $C^{42}H^{40}O^{7}$.

3. Saponifiée par la baryte, elle reproduit l'acide stéarique et la quercite.

II. *Quercite benzoïque.*

1. Ce composé se prépare en chauffant vers 200 degrés la quercite avec l'acide benzoïque. On le purifie comme les benzoïcines.

2. C'est un corps neutre, solide, insoluble dans l'eau, fort soluble dans l'éther.

3. Il résiste très-longtemps à l'action des agents de décomposition, à la température de 100 degrés, résistance qu'il doit sans doute à son état physique; en effet, cet état est analogue à celui d'une résine et rend les contacts extrêmement imparfaits. Cependant l'oxyde de plomb finit par résoudre la quercite benzoïque en acide benzoïque et en quercite. L'alcool mêlé d'acide chlorhydrique la décompose également, avec production d'éther benzoïque.

III. *Quercite nitrique.*

Ce composé (1) se prépare comme la mannite trinitrique. Il est incristallisable, résinoïde, détonant, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Traité par le sulfhydrate d'ammoniaque, il régénère la quercite.

IV. *Acide quercitartrique* :

$$\begin{cases} C^{22}H^{16}O^{27} = 2C^{8}H^{6}O^{12} + C^{6}H^{6}O^{5} - H^{2}O^{2} \\ C^{44}H^{32}O^{54} = 4C^{8}H^{6}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{10} - 2H^{2}O^{2} \end{cases}$$

Cet acide se prépare et se purifie comme l'acide mannitartrique. Il est tribasique (ou sébasique, si l'on double sa formule).

L'analyse de son sel calcaire séché à 110 degrés conduit à la formule $C^{22}H^{13}Ca^{3}O^{27} + 2Aq$.

V. *Dérivés divers.*

Les dérivés quercitiques formés, soit par combinaison avec les alcools ou avec l'ammoniaque, soit par déshydratation, réduction, oxydation, etc., sont inconnues.

On connaît seulement (1) un composé barytique :

$$C^{12}H^{12}O^{10}, BaO + 2Aq.$$

(1) DESSAIGNES, *loco citato*.

SECTION VI.

MÉLAMPYRITE.

§ 1.

MÉLAMPYRITE : $C^{12}H^{15}O^{13}$.

1. La mélampyrite (1) est un principe contenu dans le *Melampyrum nemorosum* (L.).

Elle se présente sous l'aspect de cristaux prismatiques. Elle est incolore et inodore, douée d'un goût très-faiblement sucré. Elle n'a pas de pouvoir rotatoire. Sa densité est égale à 1,47. Elle se dissout, à 15 degrés, dans 25 parties d'eau, et dans 1360 parties d'alcool à 90 degrés aréométriques; elle est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante.

2. La mélampyrite fond à 186 degrés en un liquide incolore qui recristallise par le refroidissement. Elle se détruit vers 300 degrés.

3. Les acides nitrique et sulfurique s'y combinent à froid. Les acides dilués ne l'altèrent pas, même à 100 degrés. Les bases puissantes s'y combinent; l'acétate de plomb ammoniacal et le sulfate de cuivre ammoniacal la précipitent.

4. L'acide nitrique oxyde la mélampyrite avec formation d'acide mucique. L'oxyde de cuivre en solution alcaline n'agit pas sur elle, soit avant, soit après l'action des acides dilués.

§ 2.

Il est probable que la mélampyrite est apte à se combiner avec les acides en général et à fournir des dérivés analogues et peut-être isomères avec ceux de la mannite et de la dulcite; ce qui l'assimilerait à un alcool polyatomique; mais on ne l'a

(1) Synonyme : mélampyrine. HÜNEFELD dans *Berzelius's Jahresb.*, t. XVII, p. 312; 1836, édition allemande. — EICHLER, dans *Jahresb. von Liebig für* 1856, p. 665.

Ce principe offre une grande analogie avec la dulcite : il serait utile de mesurer sa forme cristalline pour établir s'il en diffère réellement.

point encore étudiée à ce point de vue. Le seul composé connu entre la mélampyrite et les acides est l'acide mélampyrisulfurique (1) :

$$C^{12}H^{12}O^{10}, 3HO, 3S^2O^6.$$

Cet acide s'obtient par l'union directe de ses composants; sa composition rappelle celle de l'acide mannisesquisulfurique (p. 199).

Son sel de baryte est soluble dans l'eau et gommeux. Séché à 50 degrés, il répond à la formule $C^{12}H^{12}O^{10}, 3BaO, 3S^2O^6$. Il commence à se décomposer à 100 degrés.

Entre la mélampyrite et les oxydes basiques on a préparé diverses combinaisons, parmi lesquelles on citera :

Un composé barytique.....	$C^{12}H^{15}O^{13}, 2BaO + 14Aq$
Un composé plombique...	$C^{12}H^{15}O^{13}, 6PbO$
Un composé cuivrique....	$C^{12}H^{15}O^{13}, 6CuO$

Oxydée par l'acide nitrique, elle fournit un dérivé normal, l'acide mucique, $C^{12}H^{10}O^{16}$, dont la production rapproche la mélampyrite de la dulcite et du sucre de lait.

SECTION VII.

ÉRYTHRITE ET SES DÉRIVÉS.

§ 1.

ÉRYTHRITE : $C^{12}H^{15}O^{12}$.

1. L'érythrite (2) s'obtient par la métamorphose d'un principe contenu dans les lichens, et notamment dans le *Roccella*

(1) EICHLER, *loco citato*.

(2) Synonyme : érythromannite, érythroglucine, pseudo-orcine, phycite.

Décrite par STENHOUSE en 1848, voir *Fortsetzung von Gmelin's*, t. VI, p. 300; 1855; et retrouvée par LAMY dans le *Protococcus vulgaris*, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 322; 1857.

Les formules $C^{16}H^{13}O^{16}$, $C^{12}H^{15}O^{12}$, $C^{14}H^{14}O^{12} + Aq$, $C^{16}H^{20}O^{16}$, $C^{8}H^{10}O^{8}$, ont été proposées. La deuxième est adoptée ici, parce qu'elle a paru s'accorder le mieux avec les analogies et avec l'analyse des combinaisons de l'érythrite.

La fonction chimique de ce principe, à savoir celle d'un alcool polyatomique, a été découverte par BERTHELOT, *Comptes rendus*, t. XLI, p. 452; 1855.

Montagnei. On l'extrait aussi de diverses algues, et surtout du *Protococcus vulgaris*.

2. Elle cristallise (1) en beaux prismes à base carrée, assez durs, faiblement sucrés, très-solubles dans l'eau, notablement solubles dans l'alcool absolu bouillant. Sa solution aqueuse devient sirupeuse avant de cristalliser. Elle ne possède point le pouvoir rotatoire. Sa densité est égale à 1,59.

3. Elle fond à 120 degrés, sans perdre d'eau, et résiste à une température de 250 degrés. Vers 300 degrés, une partie se décompose, en développant une odeur de caramel; une autre partie se volatilise.

4. Les acides stéarique, benzoïque et analogues s'y combinent entre 200 et 250 degrés. L'acide tartrique s'y unit à 100 degrés. Les acides sulfurique et nitrique s'y combinent à froid. L'acide chlorhydrique fumant ne la carbonise pas, même à 100 degrés.

5. Les solutions aqueuses d'érythrite dissolvent la chaux en proportion notable; elles ne sont pas précipitées par l'acétate de plomb ammoniacal. Elles ne réduisent point le tartrate cupropotassique, même après avoir bouilli avec les acides dilués.

6. L'érythrite, oxydée par l'acide nitrique, ne fournit pas d'acide mucique, mais de l'acide oxalique. L'iodure de phosphore l'attaque, avec formation d'une huile éthérée distincte de l'éther allyliodhydrique. Sous l'influence de la levûre de bière, elle ne fermente pas, même après avoir bouilli avec les acides dilués.

§ 2.

Par l'ensemble de ses propriétés, aussi bien que par sa composition, l'érythrite se comporte comme une matière intermédiaire entre la mannite et la glycérine. D'après la formule $C^{12}H^{15}O^{12}$, c'est un alcool hexatomique (2).

(1) MILLER cité dans Rammelsberg, *Handbuch der Krystallographischen Chemie*, p. 503; 1855.

(2) Bien qu'on ait cru devoir adopter ici cette formule, on croit utile de dire que la formule $C^8H^{10}O^8$ qui représente les $\frac{2}{3}$ de la première et répondrait à un alcool tétratomique, offre quelques probabilités. Cette dernière formule, si elle était la véritable, donnerait lieu à un rapprochement intéressant. En effet, il

chloroforme, presque insoluble dans l'alcool absolu, un peu plus soluble dans l'alcool ordinaire bouillant.

La pinite est neutre et se représente par la formule $C^6H^6O^5$, ou $C^{12}H^{12}O^{10}$.

On voit que la pinite ne diffère de la mannite et de la dulcite que par les éléments de l'eau. Elle offre la même composition, le même équivalent, la même fonction chimique que la mannitane, la dulcitane et la quercite; mais elle se distingue de ces trois principes par sa cristallisation et par son pouvoir rotatoire.

La densité de la pinite est égale à 1,52.

Ce corps est dextrogyre; son pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte de passage et observé à la température de 6 degrés, est représenté par le nombre suivant :

$$[\alpha]_j = +58°,6.$$

L'acide chlorhydrique fumant ne le modifie pas à 100 degrés, du moins dans l'espace de dix minutes.

4. La pinite peut être portée jusqu'à 150 degrés, sans changer de poids, sans fondre et sans se colorer sensiblement. Chauffée avec précaution dans le vide barométrique, elle ne distille pas encore à une température à laquelle le mercure entre en ébullition (dans le vide); seulement on voit s'élever à la surface de la pinite fondue des vapeurs blanches qui se condensent aussitôt. Cette opération altère à peine la pinite et on peut la faire recristalliser ensuite. Chauffée à l'air libre, elle fond, bout, dégage un liquide aqueux et empyreumatique, et se change en partie en une matière noire et insoluble. Si l'on ne dépasse pas 250 degrés, la plus grande partie de la pinite résiste cependant à la décomposition, se redissout dans l'eau et recristallise. La température est-elle portée plus haut, la pinite se détruit complétement, en dégageant une odeur de caramel; si l'on opère dans un tube, elle se change en grande partie dans une substance volatile, de nature goudronneuse; sur une lame de platine, elle se carbonise et brûle sans résidu.

5. La pinite ne fermente pas sous l'influence de la levûre de bière, soit avant, soit après un traitement chlorhydrique. Après avoir été soumise à l'action de la levûre, elle recristallise et conserve tous ses caractères chimiques.

Voici quelles actions elle éprouve de la part des réactifs.

2. C'est une substance neutre, inodore, douée d'un goût faiblement amer et aromatique. Insoluble dans l'eau, elle se dissout aisément dans l'alcool absolu et dans l'éther. Au moment de sa préparation, elle présente une consistance résineuse, et elle est presque solide ; mais au bout de quelques semaines elle se résout entièrement dans une masse blanche, solide, formée de petits cristaux prismatiques.

Son analyse (1) conduit à la formule $C^{40}H^{23}O^{16}$.

3. Traité par l'alcool et l'acide chlorhydrique, ce composé produit de l'éther benzoïque, de l'acide benzoïque et de l'érythrite cristallisée.

III. *Érythrite hexabenzoïque :*

$$C^{96}H^{39}O^{24} = 6C^{14}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{15}O^{12} - 6H^{2}O^{2}.$$

1. Ce composé s'obtient en chauffant le précédent vers 200 degrés, pendant quelques heures, avec 10 ou 15 fois son poids d'acide benzoïque. On l'extrait et on le purifie comme les benzoïcines.

2. C'est un corps neutre, inodore, solide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther. Son analyse (2) conduit à la formule $C^{96}H^{39}O^{24}$.

IV. *Érythrite acétique.*

Ce composé s'obtient en chauffant entre 200 et 250 degrés un mélange d'acide acétique et d'érythrite. On le purifie comme les acétines. C'est un liquide neutre, fort soluble dans l'alcool et dans l'éther.

V. *Érythrite hexanitrique :*

$$C^{12}H^{9}O^{6}, 6AzO^{5} = 6(AzO^{5}, HO) + C^{12}H^{15}O^{12} - 6H^{2}O^{2}.$$

1. Ce composé s'obtient (3) en dissolvant l'érythrite dans l'acide nitrique fumant; on ajoute à la liqueur son poids d'a-

(1) Trouvé : C = 61,7 ; H = 5,7.
Calculé : C = 61,4 ; H = 5,9.
(2) Trouvé : C = 70,9 ; H = 5,0.
Calculé : C = 71,4 ; H = 4,8.
(3) STENHOUSE, *loco citato.*

cide sulfurique; au bout d'une demi-heure, le tout se prend en une bouillie cristalline. On filtre sur de l'amiante; on lave à l'eau froide, on presse, et l'on fait recristalliser dans l'alcool.

2. L'érythrite hexanitrique se présente en cristaux brillants et lamelleux, neutres, fusibles à 61 degrés, susceptibles de détoner par le choc ou par l'influence de la chaleur.

VI. *Acide érythritétratartrique :*

$$C^{44}H^{35}O^{56} = 4\,C^8H^6O^{12} + C^{12}H^{15}O^{12} - 2\,H^2O^2.$$

Cet acide se prépare en faisant agir à 100 degrés l'acide tartrique sur l'érythrite. On le purifie comme l'acide mannitartrique. Il est sébasique.

L'analyse de son sel calcaire, séché à 110 degrés, conduit à la formule $C^{44}H^{29}Ca^6O^{56} + 4\,Aq$.

Cette formule répond à celle de l'acide quercitartrique; pour le vérifier, il suffit de remplacer dans la formule de ce dernier acide les éléments de la quercite, $C^{12}H^{12}O^{10}$, par ceux de l'érythrite, $C^{12}H^{15}O^{12}$.

VII. *Érythrite diorsellique :*

$$C^{44}H^{25}O^{22} = 2\,C^{16}H^8O^8 + C^{12}H^{15}O^{12} - 3\,H^2O^2.$$

Dans la plupart des lichens tinctoriaux existe un principe particulier désigné tour à tour sous le nom d'érythrine et d'acide érythrique, et qui joue un rôle essentiel dans la formation de la matière colorante.

Ce principe (1) peut être assimilé aux composés dont il est ici question, ce qui conduit avec probabilité à le regarder comme de l'érythrite diorsellique. C'est un érythride secondaire du troisième ordre :

$$E + 2\,B - 3\,H.$$

En effet, il se dédouble, sous l'influence des bases, ou même

(1) *Voir* l'histoire de ce principe dans *Fortsetzung von Gmelin's Handbuch der Chemie*, t. VI, 297; 1855.

2. C'est un corps neutre, de consistance solide et résineuse, soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther, insoluble dans l'eau.

Son analyse conduit à la formule $C^{20}H^{10}O^7$.

3. Traité par l'alcool absolu et l'acide chlorhydrique, il se décompose difficilement; il finit par se résoudre ainsi en éther benzoïque et en pinite lentement cristallisable.

4. La chaux le saponifie à 100 degrés, mais l'opération exige un temps très-long pour être complète. Elle fournit du benzoate de chaux et de la pinite.

Les poids réunis de ces deux composés représentaient, dans une expérience, les 116 centièmes de celui de la pinite monobenzoïque saponifiée. La formule exige 119.

IV. *Pinite dibenzoïque :*

$$\begin{cases} C^{34}H^{16}O^{11} = 2C^{14}H^6O^4 + C^6H^6O^5 - H^2O^2, \\ C^{68}H^{32}O^{22} = 4C^{14}H^6O^4 + C^{12}H^{12}O^{10} - 2H^2O^2. \end{cases}$$

1. Ce composé s'obtient en chauffant entre 200 et 250 degrés la pinite monobenzoïque avec l'acide benzoïque. On l'extrait et on le purifie comme les benzoïcines.

2. C'est un corps neutre, de consistance solide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther.

Son analyse conduit à la formule $C^{34}H^{16}O^{11}$.

V. *Acide pinitartrique :*

$$\begin{cases} C^{30}H^{18}O^{35} = 3C^8H^6O^{12} + C^6H^6O^5 - 3H^2O^2, \\ C^{60}H^{36}O^{70} = 6C^8H^6O^{12} + C^{12}H^{12}O^{10} - 6H^2O^2. \end{cases}$$

Cet acide s'obtient comme l'acide mannitartrique, et se purifie exactement de la même manière. Il est isomérique avec lui.

L'analyse de son sel calcaire séché à 110 degrés conduit à la formule $C^{30}H^{15}Ca^3O^{35} + 6Aq$.

VI. *Dérivés divers.*

On n'a étudié jusqu'ici, ni les combinaisons de la pinite avec les alcools, ou avec l'ammoniaque, ni ses dérivés obtenus par déshydratation, réduction, chloruration, etc.

On connaît seulement l'une de ses combinaisons métal-

Les conjectures précédentes représentent d'une manière simple et conforme aux faits observés la composition et les métamorphoses des principes contenus dans les lichens. Elles ont l'avantage de les faire rentrer dans les lois nouvelles de la théorie générale des alcools polyatomiques. Toutefois elles ne pourront être regardées comme démontrées que si elles conduisent à former artificiellement les principes des lichens par l'intervention des méthodes synthétiques.

CHAPITRE III.

DES SUCRES PROPREMENT DITS.

SECTION PREMIÈRE.

GÉNÉRALITÉS.

§ 1.

Les sucres sont des substances neutres, douées d'un goût caractéristique, très-solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther. Ils sont représentés dans leur composition par un nombre d'équivalents de carbone multiple de 6, et par des nombres d'équivalents d'hydrogène et d'oxygène égaux entre eux, et très-rapprochés de celui du carbone.

C'est en raison de cette composition que l'on a désigné les sucres sous le nom d'*hydrates de carbone*, dénomination qui comprend également le ligneux, l'amidon, les gommes et les principes analogues.

Voici quelle est la liste des principaux sucres connus jusqu'à ce jour (1) :

Glucose ordinaire ou sucre de raisin..	$C^{12}H^{12}O^{12}$.
Lévulose ou glucose de fruits.......	
Maltose ou glucose de malt....	
Galactose ou glucose lactique.......	

(1) Dans la nomenclature des sucres, on a réservé la terminaison *ose* aux sucres fermentescibles immédiatement sous l'influence de la levûre de bière, ou aptes à le devenir par l'action des acides. Les mots terminés en *ose* sont regardés ici comme féminins, conformément à leur étymologie.

Il serait désirable que cette terminaison demeurât affectée d'une manière exclusive aux principes qui appartiennent au groupe des sucres proprement dits.

Saccharose ou sucre de canne......	$C^{12}H^{11}O^{11}$.
Mélitose........................	
Mélézitose......................	
Tréhalose.......................	
Lactose ou sucre de lait............	
Sorbine.........................	$C^{12}H^{12}O^{12}$.
Eucalyne........................	
Inosine.........................	

On voit par cette liste que les sucres sont isomères les uns avec les autres, ou qu'ils diffèrent tout au plus par les éléments de l'eau, c'est-à-dire que l'on observe entre les formules des divers sucres une relation déjà signalée entre les formules de la mannite et des principes analogues.

En raison de sa généralité, cette relation mérite une attention toute particulière. Elle montre en effet que la diversité des matières sucrées se trouve réalisée d'après des types fort différents de ceux qui engendrent la diversité des alcools monoatomiques. Ces derniers se déduisent les uns des autres, dans une même série, en ajoutant successivement à un premier terme le carbone et l'hydrogène à équivalents égaux, d'où résulte un accroissement régulier et progressif dans l'équivalent, sans changement essentiel dans la fonction chimique. Cette relation, dite d'homologie, caractérise en général les dérivés des carbures d'hydrogène. Au contraire, les principes sucrés, tout en demeurant essentiellement distincts les uns des autres, possèdent à la fois la même fonction chimique et le même équivalent : leurs relations, aussi bien que celles de leurs dérivés, se déduisent de l'isomérie.

Malgré l'opposition apparente de ces deux relations dominantes, on peut cependant les rattacher à un fondement commun. En effet, les principaux alcools monoatomiques ont été formés par l'hydratation des carbures d'hydrogène qui répondent à la formule $C^{2n}H^{2n}$, c'est-à-dire qu'ils dérivent en définitive de composés isomériques. Seulement, ces carbures générateurs sont inégalement condensés; c'est pour cette raison qu'ils s'unissent aux éléments de l'eau, aux acides, à l'oxygène, au soufre, au chlore, etc., sous des poids équivalents très-différents

et multiples les uns des autres. Parmi les alcools monoatomiques, ceux-là mêmes qui ne peuvent se représenter par l'union des éléments de l'eau avec les carbures $C^{2n} H^{2n}$, se groupent encore suivant des séries homologues, c'est-à-dire qu'ils semblent dériver de l'union d'un premier carbure moins hydrogéné avec les mêmes carbures fondamentaux, ce qui les rattache encore au principe de l'isomérie.

L'isomérie peut donc être regardée comme la base commune de l'étude des alcools monoatomiques et des matières sucrées. Quand il s'agit des premiers, elle existe seulement entre leurs générateurs, tandis que pour les seconds, elle subsiste entre les principes alcooliques eux-mêmes.

On va maintenant indiquer d'une manière générale l'origine des sucres, leur formation et leurs propriétés les plus essentielles.

§ 2.

Les sucres n'ont pas encore été obtenus par synthèse totale : jusqu'ici ils ont été fournis par les êtres vivants ou formés aux dépens de substances organiques presque toujours plus compliquées.

Tantôt ils préexistent à l'état libre et peuvent être extraits directement, par l'emploi méthodique des dissolvants ; c'est ce qui arrive, par exemple, pour le sucre de canne, pour la mélitose, pour la glucose ordinaire, etc.

Tantôt les sucres préexistent encore, mais à l'état combiné, et résultent du dédoublement de certains principes immédiats naturels, de la même manière que la glycérine dérive des corps gras neutres : c'est ainsi que la glucose ordinaire se produit aux dépens de la salicine et de l'amygdaline, et l'eucalyne, aux dépens de la mélitose.

Les sucres peuvent aussi être formés par la fixation des éléments de l'eau sur des principes qui ne les renferment point à l'état de combinaison, tels que le ligneux et l'amidon ; ils résultent également de l'hydratation de certains autres sucres, comme on peut l'observer dans la métamorphose du sucre de canne, de la tréhalose et du sucre de lait en des glucoses particulières.

Enfin certains sucres prennent naissance à la suite d'une mo-

dification isomérique éprouvée par d'autres sucres, phénomène dont la transformation de la glucose de malt en glucose ordinaire offre un exemple caractéristique.

Les dernières métamorphoses sont particulièrement remarquables, parce qu'elles constituent de véritables productions artificielles de principes sucrés, obtenus au moyen d'autres principes naturels qui peuvent en différer par les éléments de l'eau. Mais ces principes générateurs, le ligneux et l'amidon, par exemple, sont plus voisins des substances organisées que les sucres auxquels ils donnent naissance. La production de ces derniers doit donc être interprétée comme un phénomène analytique.

Ce n'est pas que la synthèse des sucres doive être regardée comme inaccessible aux méthodes dont nous disposons maintenant; car dès à présent on réalise par voie de fermentation la formation synthétique d'un sucre véritable. Ce sucre s'obtient au moyen de la mannite et de la glycérine, c'est-à-dire au moyen de substances représentées par une formule plus simple, n'appartenant pas au groupe des hydrates de carbone, très-voisines enfin des principes que l'on sait produire de toutes pièces au moyen des corps simples qui les constituent.

§ 3.

1. Voici quelques développements relatifs aux propriétés physiques des sucres et aux actions qu'ils éprouvent de la part de la chaleur, des acides, des alcalis, des agents oxydants et des ferments.

Les sucres possèdent, en général, le pouvoir rotatoire; cette propriété physique joue un grand rôle dans leur étude, soit comme caractère spécifique, soit comme fournissant le moyen de suivre avec exactitude la filiation de leurs transformations moléculaires.

La plupart des sucres sont cristallisés. Leur densité est voisine de 1,5. Ils sont très-solubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool absolu, mais assez solubles dans l'alcool aqueux, surtout à la température de l'ébullition.

2. *Chaleur*. — Chauffés, ils fondent en des liquides sirupeux, et le plus souvent se modifient moléculairement, par

suite de la température nécessaire pour produire leur fusion. Si cette température n'est pas trop élevée, les sucres peuvent revenir à la longue à leur état primitif; mais souvent il arrive qu'ils l'ont perdu sans retour.

Entre 160 et 200 degrés, presque tous les sucres se décomposent, en perdant les éléments de l'eau; ils se changent ainsi en des matières nouvelles. Celles qui se produisent d'abord sont solubles dans l'eau et douées de propriétés acides plus ou moins caractérisées. Une déshydratation plus profonde les transforme à leur tour en des principes insolubles, bruns et de nature humoïde.

Pousse-t-on l'action de la chaleur sur les sucres jusqu'à son dernier terme, on finit par les résoudre en eau et en un charbon véritable, noir et boursouflé, retenant encore quelque trace d'hydrogène et d'oxygène. En même temps se dégagent, en faible proportion, des gaz, tels que l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, le gaz des marais, et des matières volatiles, telles que le furfural, $C^{10}H^4O^4$, l'acétone, $C^6H^6O^2$, l'aldéhyde, $C^4H^4O^2$, l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, etc.

La présence d'un alcali change les caractères de cette décomposition pyrogénée, en déterminant la formation de l'acide carbonique, et corrélativement celle de divers composés volatils complémentaires, plus ou moins désoxydés. Parmi ces composés, on distingue la métacétone, C^6H^5O, et des traces de carbures d'hydrogène renfermant leurs éléments constituants à équivalents égaux, tels que le gaz oléfiant, C^4H^4, le propylène, C^6H^6, etc.

En même temps peuvent prendre naissance les acides oxalique, acétique, propionique, etc., lesquels demeurent unis à l'alcali employé; mais l'existence de ces divers acides est subordonnée à l'emploi d'une température modérée, car au-dessus d'un certain terme, ils se détruisent à leur tour.

3. *Acides.* — L'action des acides sur les sucres se résume sous un petit nombre de chefs : combinaison, modification moléculaire, changement en corps acides, puis en matières humoïdes. Voici quelques détails sur ces divers changements.

1°. Les acides gras et les acides analogues, chauffés avec les sucres entre 100 et 120 degrés, s'y combinent et forment des composés analogues aux corps gras neutres. C'est l'existence

de ces composés, ce sont leurs propriétés qui conduisent à regarder les sucres comme remplissant une fonction chimique comparable à celle des alcools polyatomiques.

Les acides tartrique, citrique, etc., s'unissent aux sucres à 100 degrés et engendrent des acides complexes, analogues à l'acide mannitartrique.

L'acide nitrique fumant change à froid les sucres en composés nitriques, analogues à la poudre-coton.

L'acide sulfurique concentré se combine également avec plusieurs sucres, pourvu que l'on opère avec précaution et à une basse température.

2°. Si l'on fait bouillir un sucre avec une solution aqueuse diluée d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, dans la plupart des cas, et notamment lorsqu'on opère avec le sucre de canne, le sucre de lait, la mélitose, la tréhalose, etc., le sucre employé se change plus ou moins rapidement en un sucre nouveau, distinct du premier par son pouvoir rotatoire et par diverses autres propriétés.

En général les sucres inaltérables à 100 degrés par les alcalis, et difficilement fermentescibles sous l'influence de la levûre de bière, se transforment ainsi en d'autres sucres, destructibles par les alcalis à 100 degrés et facilement fermentescibles.

Ces changements ne s'opèrent pas seulement sous l'influence des acides puissants, mais même sous celle des acides faibles et des acides organiques : seulement les derniers agissent plus lentement.

3°. Si l'on prolonge pendant un temps très-long l'action des acides minéraux dilués sur les sucres, à la température de 100 degrés, ou bien si l'on opère avec des acides un peu moins étendus, la plupart des sucres éprouvent un changement ultérieur plus profond que le précédent : ils perdent les éléments de l'eau et se transforment en une série successive d'acides particuliers, et sur lesquels on reviendra plus loin. On se borne à dire ici que les premiers termes de cette décomposition sont incolores et très-solubles dans l'eau, et les derniers, noirs et insolubles.

Parmi ceux-ci, plusieurs diffèrent des sucres générateurs par un caractère encore plus dissemblable ; car ils peuvent contenir, suivant les cas, tantôt un excès d'hydrogène, tantôt

un excès d'oxygène, sur les proportions qui répondraient à la composition d'un hydrate de carbone.

Si l'air intervient durant l'accomplissement de ces métamorphoses, la nature des produits est changée d'une manière sensible et il se développe en outre de l'acide formique.

4°. Au lieu de modérer l'action de l'acide sulfurique en le diluant, le fait-on agir à l'état concentré sur les sucres solides, à la température ordinaire ou un peu au-dessus, les sucres sont détruits rapidement, avec production de matières noires insolubles et d'acide sulfureux. Ils se carbonisent aussi sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre.

L'acide chlorhydrique fumant, chauffé avec les sucres à 100 degrés pendant quelque temps, les change également en matières humoïdes et insolubles. A froid même, son action est semblable, pourvu qu'elle soit prolongée durant l'espace de quelques semaines.

4. *Alcalis.* — Les sucres s'unissent en général avec les bases puissantes, telles que la potasse, la soude, la chaux, la baryte, l'oxyde de plomb; d'où résultent des combinaisons plus ou moins solubles dans l'eau, dans lesquelles subsistent la plupart des propriétés chimiques des alcalis libres.

Deux cas se présentent dans l'étude de ces composés, suivant la nature des matières sucrées qui concourent à les former. Tantôt ils sont stables, et le sucre qu'ils renferment se conserve sans altération à la température ordinaire et même à 100 degrés; tantôt, au contraire, le sucre finit par se détruire par suite de la transformation spontanée de sa combinaison alcaline. Cette destruction s'opère surtout en présence de l'eau; elle a lieu dès la température ordinaire avec le concours du temps. A 100 degrés elle est immédiate et parfois extrêmement violente. Les sucres altérables par les alcalis se transforment ainsi dans une suite d'acides spéciaux; les premiers termes de cette métamorphose sont incolores et analogues ou identiques avec ceux qui se produisent sous l'influence des acides. Puis viennent des corps bruns, de nature humoïde.

Au nombre de ces derniers, se trouvent divers composés, les uns plus hydrogénés, les autres plus oxygénés que les hydrates de carbone. La formation des plus simples semble liée à la réduction d'une portion du sucre générateur aux dépens

de l'autre portion; elle rappelle le dédoublement que l'aldéhyde et l'alcool benzyliques éprouvent sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse. Parmi les plus oxygénés des acides précédents, quelques-uns empruntent à l'air une portion de leur oxygène.

Les sucres inaltérables à 100 degrés par les alcalis ne diffèrent des autres sous ce rapport que par une stabilité plus grande; car les mêmes agents les détruisent d'une manière analogue, mais à une température un peu plus élevée.

5. *Oxydation.* — Les sucres s'oxydent aisément. On peut distinguer l'action des oxydants puissants, tels que l'acide nitrique, les hydrates alcalins, le permanganate de potasse, etc., et celle des oxydes métalliques. Indiquons d'abord les résultats que l'on obtient en ménageant les actions; ce sont ceux dans lesquels le produit d'oxydation est le moins éloigné possible du point de départ. Souvent même il varie d'une manière caractéristique avec la nature du sucre générateur.

1°. Sans revenir sur l'action oxydante que les alcalis exercent directement, il est nécessaire de dire que cette action est plus nette et fournit des produits différents lorsqu'elle s'exerce à 100 degrés, avec le concours simultané des alcalis et des oxydes métalliques facilement réductibles, tels que ceux d'or, d'argent, de mercure, de bismuth, de cuivre, etc. En oxydant les sucres, ces oxydes peuvent être ramenés, soit à l'état de métal, soit à l'état de protoxyde, en même temps que leur oxygène concourt à former un acide dérivé du principe organique.

C'est cette propriété qui sert de base à l'emploi du tartrate cupropotassique, dont la dissolution renferme à la fois du bioxyde de cuivre, du tartrate de potasse et un excès d'alcali. Les sucres destructibles par les alcalis ont également la propriété de ramener à l'état de protoxyde le bioxyde de cuivre contenu dans ce réactif; au contraire les sucres qui ne sont point altérables à 100 degrés par les alcalis n'exercent sur lui, à la même température, aucune action marquée.

2°. L'action modérée de l'acide nitrique change la plupart des sucres en acide saccharique, $C^{12}H^{10}O^{16}$. Quelques-uns, notamment le sucre de lait, la galactose et la mélitose, fournissent de l'acide mucique, isomérique avec le précédent.

Le sucre de lait peut également engendrer de l'acide tartrique sous la même influence.

3°. Enfin le même acide employé en excès, soit à la température de son ébullition, soit même à froid, avec le concours du temps, produit de l'acide oxalique. Il en est de même du permanganate de potasse agissant à 100 degrés et des hydrates alcalins, un peu au-dessous de 200 degrés. Un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique change les sucres en acides formique et carbonique.

6. *Ferments.* — L'aptitude à subir les phénomènes de la fermentation caractérise les sucres et les éloigne profondément des matières volatiles proprement dites. Elle consiste dans ce fait, que les sucres dissous dans l'eau, en présence d'une matière azotée analogue à l'albumine, avec le concours prolongé d'une température voisine de 30 degrés, se décomposent spontanément. Ils peuvent ainsi fournir, suivant les circonstances, de l'alcool, de l'acide lactique, de l'acide butyrique, etc.

La fermentation alcoolique a été regardée pendant longtemps comme caractéristique des sucres véritables. Mais aujourd'hui cette propriété a été étendue à la mannite, à la glycérine et aux matières analogues; elle s'est jointe ainsi aux autres qualités de ces principes pour les rapprocher des sucres proprement dits. Cependant elle se présente toujours dans l'étude des dernières substances avec certains caractères particuliers. En effet, c'est parmi les sucres proprement dits que l'on rencontre les seuls corps aptes à fermenter de suite au contact de la levûre de bière, les uns directement, les autres après avoir subi l'action des acides.

On remarquera que les fermentations établissent des liens directs entre les divers groupes de principes alcooliques. En effet, la fermentation a été pendant longtemps la seule origine des alcools monoatomiques; tant que l'on n'a point su préparer artificiellement les alcools propylique, butylique et amylique, on a été réduit à extraire les petites quantités de ces corps qui se forment aux dépens des matières sucrées, en même temps que l'alcool ordinaire.

Cette relation n'est point la seule, au point de vue qui nous occupe; car d'une part les ferments métamorphosent certains

sucres dans d'autres sucres, et d'autre part on rencontre parmi les produits secondaires engendrés par les fermentations des sucres, certains principes analogues à ceux-ci, mais qui renferment un excès d'hydrogène, tels que la mannite et la glycérine.

§ 4.

1. Les sucres se partagent en plusieurs groupes généraux sous le rapport de leurs réactions essentielles et de leur stabilité.

Un premier groupe est formé par la glucose ordinaire et par les glucoses analogues.

Le mot glucose, appliqué jadis au sucre de raisin seulement, désigne aujourd'hui toute une série de principes sucrés distincts qui jouissent des propriétés suivantes : ils fermentent directement au contact de la levûre de bière; les bases alcalines les détruisent à 100 degrés et même à froid; ils réduisent le tartrate cupropotassique; desséchés à 110 degrés, ils sont isomères et répondent à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Telles sont la glucose ordinaire ou sucre de raisin, la lévulose ou glucose de fruit, la maltose ou glucose de malt, la galactose ou glucose lactique, et probablement plusieurs autres dont la nature n'a pas encore été distinguée avec certitude (1). Entre tous ces corps, la glucose ordinaire est le plus important, car c'est le produit défini commun auquel viennent aboutir les transformations qu'éprouvent, sous l'influence des acides étendus, un grand nombre de principes naturels, tels que l'amidon, le ligneux, l'amygdaline, la salicine, etc.

2. Un second groupe a pour type le sucre de canne, auprès duquel viennent se ranger plusieurs principes isomères.

Ce sont des corps difficilement fermentescibles au contact de la levûre de bière et presque inaltérables à 100 degrés par les alcalis et par le tartrate cupropotassique. Soumis à l'influence des acides étendus, ils se changent en des sucres nouveaux, facilement fermentescibles et appartenant au groupe des glu-

(1) Par exemple, la glucose de quercitrin, l'une des glucoses dérivées de la gomme, etc.

coses. Séchés à 130 degrés, tous ces principes sont isomères et répondent à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$.

Tels sont le sucre de canne, la mélitose, la tréhalose et la mélézitose.

3. Entre le groupe des glucoses et le groupe des principes analogues au sucre de canne, le sucre de lait ou lactose forme la transition. Analogue aux glucoses par son altérabilité sous l'influence des alcalis et du tartrate cupropotassique, il se rapproche des sucres de l'autre groupe par sa résistance à l'action de la levûre, par la propriété qu'il possède d'être changé dans une glucose directement fermentescible au contact des acides étendus, enfin par sa composition à 150 degrés.

4. Trois principes, l'eucalyne, la sorbine et l'inosine, analogues aux précédents par leur composition, se trouvent rejetés en dehors des deux groupes principaux, parce qu'ils ne sont point fermentescibles sous l'influence de la levûre de bière et ne le deviennent point, même après avoir subi l'action des acides. A l'exception de cette propriété, l'eucalyne et la sorbine présentent la plupart des caractères essentiels des glucoses et leur composition. L'inosine s'en écarte davantage et se rapproche à certains égards de la mannite et des principes analogues.

5. Parmi les réactions distinctives des matières sucrées, il en est une dont il n'a pas été question dans la classification précédente et qui semble cependant liée intimement avec leur constitution et destinée à jouer un rôle important dans les recherches synthétiques : c'est la propriété que possèdent certains principes, le sucre de lait et la mélitose par exemple, de former de l'acide mucique, lorsqu'on les oxyde par l'acide nitrique. D'autres, au contraire, isomériques avec les premiers, ne fournissent d'acide mucique dans aucune circonstance.

On a vu que cette propriété concourt également à distinguer la dulcite de la mannite; c'est la même qui établit une différence tranchée entre d'autres substances fort analogues; car elle appartient aux gommes et aux mucilages, par opposition avec le ligneux, la dextrine et l'amidon qui ne la présentent point.

Tous ces faits tendent à attribuer une grande généralité à cette réaction distinctive. Pour mieux montrer l'intérêt qui s'y

rattache, on croit utile de tracer le tableau suivant, dont les termes se correspondent à peu près deux à deux :

PRINCIPES QUI FOURNISSENT DE L'ACIDE MUCIQUE.	PRINCIPES QUI NE FOURNISSENT PAS D'ACIDE MUCIQUE.
Gommes insolubles et mucilages.	Ligneux, amidon, etc.
Gommes solubles.	Dextrine.
Mélitose.	Sucre de canne.
Lactose.	Tréhalose, mélézitose.
Glucose lactique.	Glucose ordinaire, lévulose, etc.
Dulcite, mélampyrite.	Mannite, pinite, quercite, érythrite.

§ 5.

Après avoir exposé les propriétés essentielles des sucres, il reste à parler de leurs dérivés. Cette étude présente un intérêt d'autant plus grand, qu'elle est destinée à servir de base aux déductions physiologiques. En effet les sucres et leurs dérivés forment une partie essentielle des tissus et des liquides des êtres vivants; un grand nombre des phénomènes de la nutrition roulent sur leurs métamorphoses, particulièrement dans les végétaux.

Parmi leurs dérivés notamment sont compris certains principes immédiats, fort répandus dans les êtres organisés, et qui possèdent la propriété de se dédoubler en plusieurs composés distincts, au nombre desquels figure un sucre déterminé. Ces principes se rencontrent dans les écorces, dans les racines, dans les feuilles, dans les fruits, dans les semences, dans les liquides d'une multitude de plantes. Plusieurs d'entre eux jouent un rôle intermédiaire dans la formation de diverses essences, qui ne préexistent pas à l'état libre dans les végétaux, par exemple dans celle de l'essence des amandes amères; d'autres semblent précéder le développement de quelques matières colorantes, et notamment de l'alizarine. Enfin un principe probablement analogue, l'hématocristalline, fait partie des globules de sang, et un autre, la chitine, concourt à former l'enveloppe de plusieurs classes d'animaux invertébrés.

La constitution de tous ces principes a été l'objet de nom-

breuses discussions. On a surtout controversé l'origine des sucres qui résultent de leur transformation. Plusieurs chimistes ont pensé que la substance primitive, alors qu'elle donne naissance à un sucre, est détruite sans retour par la décomposition qu'elle subit; d'après cette opinion, les corps qui en dérivent ne présentent avec le principe générateur aucune relation nécessaire et indépendante du réactif spécial qui en provoque la formation.

Au contraire, on peut soutenir que cette décomposition est, dans la plupart des cas, un simple dédoublement : elle se borne à mettre en liberté des corps préexistants et intimement combinés les uns avec les autres. Dans les cas mêmes où l'action des réactifs modifie la combinaison autrement que par simple fixation ou soustraction d'eau, elle ne s'exerce pas d'une manière accidentelle; mais, comme le prouvent les métamorphoses des corps gras et celles de la salicine, cette action des réactifs peut toujours s'expliquer par l'influence distincte que les agents chimiques exerceraient sur chacun des composés préexistants.

C'est ici que la synthèse doit intervenir d'une manière décisive.

Elle a déjà tranché la question, au moins dans sa signification la plus générale; en effet on réussit à former, par voie de combinaison directe, tout un ensemble de substances comparables aux principes naturels dont il s'agit.

Si la mobilité de ces derniers et le peu de stabilité des sucres, que l'on peut considérer comme leurs générateurs, opposent encore de grands obstacles à leur reconstitution artificielle, cependant l'étude des combinaisons analogues qui ont été obtenues directement suffit dès à présent pour définir la loi des séries fondamentales et le caractère général des méthodes synthétiques relatives à ces nouveaux problèmes.

Pour manifester l'étendue de ces études, il suffira de rappeler que le tableau des combinaisons qui dérivent des sucres comprend les objets suivants :

1°. Combinaisons des sucres avec les acides et composés analogues, tant naturels qu'artificiels;

2°. Combinaisons des sucres avec les autres alcools, avec les autres sucres, et principes naturels analogues;

3°. Combinaison des sucres avec les aldéhydes;

4°. Dérivés ammoniacaux des sucres;

5°. Combinaisons des sucres avec les bases;

6°. Corps dérivés des sucres par déshydratation;

7°. Dérivés par réduction;

8°. Dérivés par oxydation.

Il serait facile de présenter ce tableau dans toute sa généralité théorique, en s'appuyant sur le caractère polyatomique des sucres; on serait ainsi conduit à des développements et à des algorithmes semblables à ceux qui ont été donnés à l'occasion des combinaisons glycériques. Mais on croit inutile de les reproduire une seconde fois dans toute leur étendue, parce qu'ils deviendraient souvent illusoires, en raison du peu de stabilité des sucres proprement dits. On préfère se borner aux combinaisons réalisées, à l'exclusion de la plupart de celles dont on peut seulement soupçonner l'existence.

§ 6.

En résumé, la seconde Section de ce chapitre sera consacrée à l'histoire des diverses glucoses, envisagées d'une manière individuelle.

La troisième Section traitera des sucres analogues au sucre de canne.

La quatrième Section sera destinée aux combinaisons des sucres avec les acides.

La cinquième Section roulera sur les combinaisons des sucres avec les alcools.

La sixième Section, sur leurs combinaisons avec les aldéhydes.

La septième Section comprendra leurs dérivés ammoniacaux.

La huitième Section signalera leurs combinaisons avec les bases.

La neuvième Section, leurs dérivés obtenus par déshydratation.

Enfin dans la dixième Section on indiquera les dérivés des sucres formés par oxydation, réduction, etc.

SECTION II.

GLUCOSES ET PRINCIPES ANALOGUES : $C^{12}H^{12}O^{12}$.

---

§ 1.

1. Les principales glucoses sont :

La glucose ordinaire ;

La lévulose ou glucose de fruits ;

La maltose ou glucose de malt ;

Et la galactose ou glucose lactique,

auxquelles il faudra sans doute ajouter plus tard quelques autres substances encore imparfaitement connues, telles que l'une des glucoses qui dérivent de la gomme, la glucose de quercitrin, etc.

On donnera dans cette Section l'histoire de trois principes analogues aux glucoses, savoir :

L'eucalyne,

La sorbine,

Et l'inosine.

Tous ces principes sont isomères et représentés à 100 degrés par la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$. Leurs propriétés générales ont été spécifiées plus haut (p. 238 et 239).

2. Plusieurs glucoses existent dans la nature. D'autres, et notamment la maltose et la galactose, sont des produits de laboratoire. L'eucalyne est également un principe artificiel. Les glucoses naturelles peuvent être produites par l'art, en recourant à l'action des acides ou des ferments sur l'amidon, sur le ligneux, ou bien sur d'autres sucres. Mais on ne sait pas résoudre le problème inverse, c'est-à-dire revenir d'une glucose au sucre générateur.

Rappelons enfin que la mannite et la dulcite, dans des conditions de fermentation, peuvent engendrer une glucose véritable.

On va exposer les traits essentiels de l'histoire des principales glucoses et des substances analogues.

16.

§ 2.

Glucose ordinaire ou sucre de raisin : $C^{12} H^{12} O^{12} + 2 HO$.

1. La glucose ordinaire est extrêmement répandue dans l'organisation des êtres vivants. Pure, elle constitue la matière sucrée des raisins secs et celle de l'urine des diabétiques; associée à la lévulose, elle forme la matière sucrée de la plupart des fruits acides et notamment des raisins, pris dans leur état de maturité; elle fait partie du miel. La même glucose résulte du dédoublement du sucre de canne, de l'amygdaline, de la salicine et des substances analogues. La glucose ordinaire dérive également de la transformation que la tréhalose et la mélézitose éprouvent sous l'influence des acides. Enfin elle peut être formée artificiellement (1) par l'action de l'acide sulfurique étendu sur l'amidon, sur le ligneux, sur la matière glycogène hépatique, sur la tunicine, sur la chitine, etc., c'est-à-dire sur un grand nombre des principes les plus essentiels parmi ceux qui constituent la trame des tissus végétaux et animaux.

2. La glucose ordinaire se présente sous la forme de cristaux assemblés en mamelons ou en choux-fleurs, généralement

---

(1) Formation de la glucose avec l'amidon, KIRCHOFF, *Journal de Physique*, t. LXXIV, p. 199; 1812; et DE SAUSSURE, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XI, p. 379; 1819.

Avec le ligneux, BRACONNOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XII, p. 172; 1819.

Avec la matière glycogène hépatique, CL. BERNARD, *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 578; 1857. — *Voir* aussi BERTHELOT et DE LUCA, *Comptes rendus*, t. XLIX, p. 213; 1859.

Avec la tunicine et avec la chitine, BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 149; 1859.

Avec le sucre de canne, la tréhalose et la mélézitose, *voir* plus loin.

Voir aussi le Mémoire sur le sucre de raisin, de PROUST, *Annales de Chimie*, t. LVII, p. 131; 1806.

Sur l'étude précise des changements successifs que l'amidon éprouve avant de se transformer en glucose, *voir* surtout BIOT et PERSOZ, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XIII, p. 437 et suivantes; 1835.

On croit utile de rappeler ici que l'on ne se propose point dans cet ouvrage de formuler par des citations l'historique complet de la science sur chaque question, ni de donner les détails de chaque préparation. On cite seulement les faits et les Mémoires qui paraissent les plus propres à éclairer le point de vue général auquel on s'est placé.

mal définis. Elle est inodore. Sa saveur est d'abord piquante et farineuse, puis elle devient faiblement sucrée; elle est beaucoup moins prononcée que celle du sucre de canne, car il faut $2\frac{1}{2}$ fois plus de glucose que de sucre de canne pour sucrer au même degré le même volume d'eau.

La glucose est fort soluble dans l'eau, moins cependant que le sucre de canne, car elle exige $1\frac{1}{8}$ de son poids d'eau froide pour se dissoudre, et sa dissolution s'opère lentement. Elle est soluble dans l'alcool, surtout bouillant. Les dissolutions aqueuses de glucose peuvent être amenées à l'état sirupeux, sans cristalliser tout d'abord. Si elles ont été saturées à froid, elles peuvent être concentrées par évaporation, sans déposer de suite des cristaux. En général, ceux-ci ne se forment que sous l'influence d'un repos prolongé.

Le pouvoir rotatoire (1) de la glucose ordinaire, rapporté à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$, et aux dissolutions aqueuses, est dextrogyre et représenté par le nombre suivant :

$$\alpha_j = +56^\circ.$$

Il varie peu avec la température. Pour observer ce pouvoir avec la valeur constante qui vient d'être signalée, il faut attendre quelques heures après la dissolution complète de la glucose dans l'eau, dans le cas où l'on opère à froid, ou bien faire bouillir la liqueur pendant quelques minutes. Sans ces précautions, on trouve dans les premiers moments qui suivent la dissolution un pouvoir rotatoire presque double, mais qui diminue graduellement jusqu'à la limite indiquée.

La glucose cristallisée fond vers 70 ou 80 degrés, et perd ensuite ses 2 équivalents d'eau de cristallisation. Si on la déshydrate lentement, en se bornant à la maintenir vers 60 degrés dans un courant d'air, elle peut être ensuite portée à 100 degrés sans entrer en fusion.

---

(1) Sur le pouvoir rotatoire de la glucose, *voir* les travaux de M. Biot et les recherches postérieures de M. Dubrunfaut, dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*.

Le pouvoir rotatoire indiqué dans le texte exprime la déviation que la substance active rapportée à l'unité de densité et observée sous l'épaisseur de 100 millimètres, imprime au rayon jaune moyen. Dans l'étude des sucres cette déviation répond sensiblement à la teinte de passage.

3. Elle forme avec le chlorure de sodium un composé cristallisé, $2 C^{12} H^{12} O^{12}$, $NaCl + 2 Aq.$; avec la baryte (1), une combinaison, $2 C^{12} H^{12} O^{12}$, $3 BaO + 4 Aq.$; avec la chaux, un composé semblable, $2 C^{12} H^{12} O^{12}$, $3 CaO + 4 Aq.$; avec l'oxyde de plomb (2), un composé, $C^{12} H^{9} Pb^{3} O^{12} + 4 Aq.$

Elle n'est point précipitée par l'acétate de plomb ammoniacal.

4. On ne s'étendra pas ici sur les actions que la glucose ordinaire éprouve de la part de la chaleur, des acides, des bases, des agents d'oxydation, des ferments, etc., parce que ces actions rentrent, les unes, dans les propriétés générales des sucres, et les autres, dans l'étude de leurs dérivés.

§ 3.

Lévulose ou glucose de fruits : $C^{12} H^{12} O^{12}$.

1. La lévulose existe dans le raisin, la cerise, la groseille, la fraise, bref dans la plupart des fruits mûrs et acides; elle s'y trouve en général associée à poids égaux avec la glucose ordinaire. Ce même mélange à poids égaux de lévulose et de glucose ordinaire constitue le sucre de canne interverti (3). Enfin on peut obtenir la lévulose à l'état de pureté en modifiant par les acides l'inuline, principe isomérique avec l'amidon, laquelle est contenue dans les racines d'aunée, de dahlia, de colchique, etc. (4).

2. La lévulose est sirupeuse, déliquescente, incristallisable; elle est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool aqueux, insoluble dans l'alcool absolu. Son goût sucré est plus prononcé

---

(1) PELIGOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVII, p. 151; 1838.

(2) STEIN, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXX, p. 82; 1839.

(3) Sur la constitution véritable de la lévulose ou glucose de fruits, en tant qu'élément du sucre de canne interverti, sur ses propriétés et sur son pouvoir rotatoire, *voir* DUBRUNFAUT, *Comptes rendus*, t. XXV, p. 308; 1847, et t. XLII, p. 901; 1856; *voir* aussi plus loin le paragraphe relatif au sucre de canne. On a admis dans cette exposition la théorie donnée par ce savant comme la plus nette et la plus élégante, bien qu'elle présente encore quelques points à éclaircir.

(4) BOUCHARDAT, *Comptes rendus*, t. XXV, p. 274; 1847. — L'identité du sucre d'inuline avec la glucose de fruits est affirmée par M. Dubrunfaut.

que celui de la glucose ordinaire. Son pouvoir rotatoire est de signe contraire au pouvoir de cette glucose, c'est-à-dire lévogyre; il est représenté par le nombre suivant :

$$\alpha_j = -106°,$$

à la température de 15 degrés.

Il diminue rapidement à mesure que la température s'élève, ce qui distingue la lévulose de la glucose ordinaire et de tous les autres sucres connus. A la température de 90 degrés, ce pouvoir est réduit à —53°, c'est-à-dire à moitié.

La même propriété se retrouve nécessairement dans le sucre de canne interverti, mélange à poids égaux de lévulose et de glucose ordinaire. Le pouvoir rotatoire d'un tel mélange est égal à —25°, à la température de 15 degrés; il s'abaisse à moitié à la température de 52 degrés, il s'annule à la température de 90 degrés, puis il change de signe. Au-dessus de ce terme, le pouvoir du mélange devient dextrogyre, parce que celui de la lévulose tombe au-dessous du pouvoir de la glucose ordinaire demeuré presque invariable.

3. Soumise à l'action de la chaleur, la lévulose commence à s'altérer dès la température de 100 degrés; au-dessus de ce terme, elle se détruit, en passant par les mêmes phases que les autres glucoses.

4. Elle forme avec la chaux un composé très-peu soluble, lequel renferme 3 équivalents de chaux pour 1 équivalent de lévulose, $C^{12}H^{12}O^{12}$.

5. Il est digne de remarque que les propriétés chimiques de la lévulose et de la glucose ordinaire ne sont point exactement les mêmes, ce qu'il est facile de vérifier en s'assurant que ces deux principes résistent inégalement à l'influence des réactifs. En effet, si l'on traite par les alcalis ou par les ferments, le mélange de ces deux glucoses, c'est-à-dire le sucre de canne interverti, on voit d'abord disparaître la glucose ordinaire, tandis que la lévulose ne se détruit qu'en dernier lieu. Au contraire, l'action destructrice de la chaleur et celle des acides se portent de préférence sur la lévulose.

Les autres propriétés de ce dernier principe rentrent, soit dans les réactions générales des sucres, soit dans l'étude de leurs dérivés.

rattache, on croit utile de tracer le tableau suivant, dont les termes se correspondent à peu près deux à deux :

PRINCIPES QUI FOURNISSENT DE L'ACIDE MUCIQUE.	PRINCIPES QUI NE FOURNISSENT PAS D'ACIDE MUCIQUE.
Gommes insolubles et mucilages.	Ligneux, amidon, etc.
Gommes solubles.	Dextrine.
Mélitose.	Sucre de canne.
Lactose.	Tréhalose, mélézitose.
Glucose lactique.	Glucose ordinaire, lévulose, etc.
Dulcite, mélampyrite.	Mannite, pinite, quercite, érythrite.

§ 5.

Après avoir exposé les propriétés essentielles des sucres, il reste à parler de leurs dérivés. Cette étude présente un intérêt d'autant plus grand, qu'elle est destinée à servir de base aux déductions physiologiques. En effet les sucres et leurs dérivés forment une partie essentielle des tissus et des liquides des êtres vivants; un grand nombre des phénomènes de la nutrition roulent sur leurs métamorphoses, particulièrement dans les végétaux.

Parmi leurs dérivés notamment sont compris certains principes immédiats, fort répandus dans les êtres organisés, et qui possèdent la propriété de se dédoubler en plusieurs composés distincts, au nombre desquels figure un sucre déterminé. Ces principes se rencontrent dans les écorces, dans les racines, dans les feuilles, dans les fruits, dans les semences, dans les liquides d'une multitude de plantes. Plusieurs d'entre eux jouent un rôle intermédiaire dans la formation de diverses essences, qui ne préexistent pas à l'état libre dans les végétaux, par exemple dans celle de l'essence des amandes amères; d'autres semblent précéder le développement de quelques matières colorantes, et notamment de l'alizarine. Enfin un principe probablement analogue, l'hématocristalline, fait partie des globules de sang, et un autre, la chitine, concourt à former l'enveloppe de plusieurs classes d'animaux invertébrés.

La constitution de tous ces principes a été l'objet de nom-

breuses discussions. On a surtout controversé l'origine des sucres qui résultent de leur transformation. Plusieurs chimistes ont pensé que la substance primitive, alors qu'elle donne naissance à un sucre, est détruite sans retour par la décomposition qu'elle subit; d'après cette opinion, les corps qui en dérivent ne présentent avec le principe générateur aucune relation nécessaire et indépendante du réactif spécial qui en provoque la formation.

Au contraire, on peut soutenir que cette décomposition est, dans la plupart des cas, un simple dédoublement : elle se borne à mettre en liberté des corps préexistants et intimement combinés les uns avec les autres. Dans les cas mêmes où l'action des réactifs modifie la combinaison autrement que par simple fixation ou soustraction d'eau, elle ne s'exerce pas d'une manière accidentelle; mais, comme le prouvent les métamorphoses des corps gras et celles de la salicine, cette action des réactifs peut toujours s'expliquer par l'influence distincte que les agents chimiques exerceraient sur chacun des composés préexistants.

C'est ici que la synthèse doit intervenir d'une manière décisive.

Elle a déjà tranché la question, au moins dans sa signification la plus générale; en effet on réussit à former, par voie de combinaison directe, tout un ensemble de substances comparables aux principes naturels dont il s'agit.

Si la mobilité de ces derniers et le peu de stabilité des sucres, que l'on peut considérer comme leurs générateurs, opposent encore de grands obstacles à leur reconstitution artificielle, cependant l'étude des combinaisons analogues qui ont été obtenues directement suffit dès à présent pour définir la loi des séries fondamentales et le caractère général des méthodes synthétiques relatives à ces nouveaux problèmes.

Pour manifester l'étendue de ces études, il suffira de rappeler que le tableau des combinaisons qui dérivent des sucres comprend les objets suivants :

1°. Combinaisons des sucres avec les acides et composés analogues, tant naturels qu'artificiels;

2°. Combinaisons des sucres avec les autres alcools, avec les autres sucres, et principes naturels analogues;

fluence des acides, en quercétine et en matière sucrée cristallisable (1).

Cette dernière matière répond à la formule $C^{12}H^{12}O^{12} + 3HO$. Elle ne possède pas de pouvoir rotatoire. Elle est plus sucrée que la glucose ordinaire. Enfin elle réduit le tartrate cupropotassique, et produit cet effet dans la même proportion que la glucose ordinaire, pourvu que l'on compare ces deux sucres sous des poids renfermant la même quantité de carbone.

On ne sait pas si elle est fermentescible au contact de la levûre de bière. Si l'expérience prouvait qu'elle ne l'est pas, elle devrait être écartée de la catégorie des glucoses, tout en demeurant classée à côté de la sorbine et de l'eucalyne.

2°. Dans des conditions de fermentation toutes spéciales, la mannite se change dans une glucose lévogyre, analogue à la lévulose, mais dont le pouvoir rotatoire paraît être beaucoup plus faible (2).

3°. On a observé que la gomme arabique, dissoute dans l'eau et abandonnée à elle-même pendant un long espace de temps, finit par se changer dans une glucose particulière. D'après des recherches récentes (3), cette glucose serait dextrogyre et douée d'un pouvoir rotatoire plus faible d'un tiers que celui de la glucose ordinaire. Traitée par l'acide nitrique, elle ne fournirait pas d'acide mucique.

§ 7.

Eucalyne : $C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$.

1. L'eucalyne (4) est un principe sucré analogue aux glucoses, dont elle se distingue parce qu'elle ne fermente pas immédiatement sous l'influence de la levûre de bière.

On la prépare en soumettant à l'action de ce ferment la mélitose, sucre dont il sera question plus loin. Quand la fermen-

(1) RIGAUD, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XC, p. 295; 1854.

(2) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 372; 1857.

(3) FERMOND, *Bulletin de la Société d'Emulation pour les sciences pharmaceutiques*, année 1859, 2e fascicule.

(4) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 72, 1856.

tation est terminée, on ajoute au liquide 4 ou 5 fois son volume d'alcool; on filtre, on évapore, et l'on obtient l'eucalyne.

2. C'est une substance sirupeuse, faiblement sucrée. Séchée à froid dans le vide, elle retient 2 équivalents d'eau, qu'elle perd à 100 degrés.

L'eucalyne est dextrogyre : son pouvoir rotatoire, rapporté à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$,

$$\alpha_j = +65^\circ \text{ environ.}$$

3. Chauffée à 110 degrés, l'eucalyne se colore déjà; à 200 degrés, elle se change en une matière noire et insoluble.

L'acide sulfurique concentré, l'acide chlorhydrique fumant la détruisent à 100 degrés au bout de quelques heures et la transforment en des substances humoïdes. La baryte la décompose à 100 degrés en produisant un corps très-coloré. Enfin l'eucalyne réduit le tartrate cupropotassique. L'acide nitrique la change en acide oxalique.

L'eucalyne pure n'est pas fermentescible et ne le devient pas, même lorsqu'elle est soumise à l'action ménagée de l'acide sulfurique.

Par sa composition et par la plupart de ses réactions, l'eucalyne rappelle la sorbine, principe isomérique dont il va être question; mais la sorbine est lévogyre et cristallisable, tandis que l'eucalyne est liquide et dextrogyre.

§ 8.

Sorbine : $C^{12}H^{12}O^{12}$.

1. La sorbine (1) a été extraite du jus de sorbier.

Elle cristallise en beaux octaèdres rectangulaires (2), brillants et transparents. Sa saveur est franchement sucrée et assez prononcée. Sa densité est égale à 1,654.

Elle est très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, et elle ne cristallise que dans une eau mère sirupeuse.

---

(1) Découverte par M. Pelouze, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV, p. 222; 1852.

(2) Berthelot, même Recueil, p. 232.

Son pouvoir rotatoire

$$\alpha_j = -46°,9 \text{ à } 7 \text{ degrés.}$$

Il varie peu ou point sous l'influence de la température ou de la durée de la dissolution. Il ne change pas davantage par l'action de l'acide chlorhydrique fumant, même à 100 degrés, pourvu que le contact ne dure pas trop longtemps.

2. Mais si l'on prolonge l'action de cet acide à 100 degrés pendant quelques heures, la sorbine finit par se transformer dans une matière brune et humoïde, à la façon des sucres proprement dits.

3. Chauffée, elle entre en fusion, et si l'on élève la température jusqu'à 180 degrés, la sorbine brunit, perd de l'eau et se change en un acide particulier, analogue au caramel.

4. Les alcalis bouillants détruisent la sorbine comme les glucoses. Elle réduit de la même manière que celles-ci le tartrate cupropotassique. L'acétate de plomb ammoniacal la précipite.

Elle se combine à 100 degrés avec l'acide tartrique.

L'acide nitrique la change en acide oxalique.

5. La sorbine ne fermente pas immédiatement sous l'influence de la levûre de bière; mais, si on l'abandonne pendant quelques semaines avec une matière animale et du carbonate de chaux, elle peut fournir de l'alcool et de l'acide lactique (1).

§ 9.

Inosine : $C^{12}H^{12}O^{12} + 4HO$.

1. L'inosine (2) se trouve dans la chair musculaire et dans les haricots verts (3).

Elle cristallise en prismes rhomboïdaux. La densité des cristaux (4) est égale à 1,1154 à 90 degrés. Ils sont efflorescents. La saveur de l'inosine est franchement sucrée.

Elle se dissout à 19 degrés dans 6 fois son poids d'eau. Sa

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, t. L, p. 350; 1857.

(2) Synonymes: inosite, phaséomannite. Découverte par M. SCHERER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXIII, p. 322; 1850.

(3) VOHL, même Recueil, t. CI, p. 50; 1857; et t. CV, p. 330; 1858.

(4) Il s'agit ici de l'hydrate.

dissolutions, évaporées à la température ordinaire, fournissent les cristaux hydratés; à 100 degrés, elle cristallise anhydre. Elle est insoluble dans l'éther et dans l'alcool absolu, peu soluble dans l'alcool ordinaire froid, un peu plus soluble dans l'alcool bouillant. En se refroidissant, la solution alcoolique dépose l'inosine sous forme de lamelles brillantes et micacées, semblables à la cholestérine. L'alcool précipite l'inosine de ses solutions aqueuses concentrées.

Elle n'a pas de pouvoir rotatoire.

2. Soumise à l'action de la chaleur, l'inosine perd d'abord son eau de cristallisation; elle peut être portée jusqu'à 210 degrés sans s'altérer. Au-dessus de ce point, elle fond et peut encore recristalliser. Chauffe-t-on plus fortement, elle se boursoufle et se détruit en se carbonisant.

3. L'acide chlorhydrique bouillant n'altère pas l'inosine, non plus que l'acide sulfurique dilué; mais l'acide sulfurique concentré la brunit à 100 degrés. Les alcalis concentrés et bouillants ne l'altèrent point, et elle ne réduit pas le tartrate cupropotassique. L'acétate de plomb tribasique la précipite.

4. Il est probable que l'inosine, chauffée à 200 degrés avec les acides gras et les acides analogues, s'y combinerait, comme le fait la mannite; mais cette épreuve n'a pas encore été tentée.

L'acide nitrique mêlé d'acide sulfurique la change en inosine hexanitrique.

L'acide nitrique bouillant l'oxyde et produit de l'acide oxalique. Si l'on humecte l'inosine avec un peu d'acide nitrique, et si l'on chauffe ce mélange avec précaution, de façon à chasser autant que possible l'excès d'acide, le résidu, traité par l'ammoniaque et par le chlorure de calcium, puis évaporé, acquiert une coloration rose caractéristique.

5. L'inosine ne fermente pas immédiatement sous l'influence de la levûre de bière; mais elle peut éprouver les fermentations lactique et butyrique.

D'après les faits ci-dessus, l'inosine est beaucoup plus stable que les glucoses, car elle résiste à l'action des acides et des alcalis à 100 degrés, et elle n'est pas détruite par la chaleur, même à 200 degrés; ces caractères la rapprochent de la mannite et des matières sucrées qui renferment un excès d'hydrogène.

SECTION III.

SUCRE DE CANNE ET PRINCIPES ANALOGUES : $C^{12}H^{11}O^{11}$.

---

§ 1.

Les principes compris dans ce groupe sont les suivants :

La saccharose ou sucre de canne;

La mélitose;

La tréhalose,

Et la mélézitose.

On y joindra la lactose ou sucre de lait, laquelle établit le passage entre le groupe des glucoses et celui des sucres analogues au sucre de canne.

Tous ces principes ont été rencontrés dans la nature ; aucun n'a encore été formé artificiellement.

Séchés à 130 degrés, ils sont isomères et répondent à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$. Soumis à l'action de la levûre de bière, ils fermentent difficilement, à l'exception du sucre de canne; encore ce dernier résiste-t-il plus longtemps que les glucoses. Les principes du présent groupe, à l'exception de la lactose, ne sont pas sensiblement altérables à 100 degrés par les alcalis et ne réduisent pas le tartrate cupropotassique. Mais les acides les transforment tous en des sucres nouveaux, facilement fermentescibles et appartenant au groupe des glucoses.

L'étude de cette métamorphose conduit à regarder la saccharose et la mélitose comme résultant probablement de la combinaison de deux principes sucrés isomériques; car chacune d'elles fournit en s'hydratant deux sucres distincts. Au contraire la tréhalose, la mélézitose et la lactose semblent donner naissance à une glucose unique. Mais il est possible que cette dernière soit un produit ultime, précédé également par la formation de deux sucres isomériques; ce qui ramènerait les cinq principes représentés par la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$ à une même constitution.

On voit par ces remarques quelle attention méritent au point

de vue synthétique l'existence et les propriétés de tous ces corps isomériques. On voit en même temps dans quelle direction doit être poursuivie la formation artificielle du sucre de canne. C'est un problème plus compliqué qu'on ne l'a cru d'abord, tant qu'aucun sucre isomérique n'a été connu. En effet, les procédés par lesquels un tel sucre pourrait être produit, à moins qu'ils ne soient découverts au hasard et par accident, devront reposer sur l'étude comparée de ces divers principes isomériques et fournir la loi générale de leur formation.

§ 2.

Saccharose ou sucre de canne (1) : $C^{12}H^{11}O^{11}$ ou $C^{24}H^{22}O^{22}$.

1. Le sucre de canne est extrêmement répandu dans la nature. Il peut être extrait du jus de la canne, du maïs et du sorgho, de la séve de l'érable et du palmier de Java; il est contenu dans l'ananas, dans la citrouille, dans la chataîgne, dans la plupart des fruits neutres et même dans plusieurs fruits acides; on le rencontre également dans les racines de la carotte et de la betterave, etc.

Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques hémiédriques (2), durs et anhydres. Sa densité est égale à 1,606.

2. Son pouvoir rotatoire (3) est dextrogyre :

$$\alpha_j = +73°,8.$$

Il ne varie pas sensiblement avec la température ou la durée de la dissolution.

Sous l'influence des acides, ce pouvoir rotatoire change de signe, comme on le dira tout à l'heure avec plus de détails.

---

(1) Si l'on propose ici un nouveau nom, celui de saccharose, comme synonyme du sucre de canne, ce n'est point pour satisfaire un vain désir d'innovation, mais dans l'intention de rendre possible la formation des noms des composés qui dérivent du sucre de canne; car cette formation exige l'emploi d'une appellation univoque appliquée à chacun des générateurs de ces composés.

(2) *Voir* cette forme dans Rammelsberg, *Handbuch der Krystallogr. Chemie*, p. 397; 1855.

(3) Sur le pouvoir rotatoire du sucre de canne, *voir* les nombreux travaux de M. Biot et ceux de M. Dubrunfaut dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*. Les résultats cités dans le texte sont le résumé de ces recherches.

3. Le sucre de canne se dissout dans le tiers de son poids d'eau froide, et constitue ainsi un sirop qui ne recristallise parfois qu'au bout d'un temps fort long, lorsqu'on l'abandonne à l'évaporation spontanée. Il se dissout dans l'eau bouillante en toute proportion. Le sucre de canne est insoluble dans l'éther et dans l'alcool absolu, mais un peu soluble dans l'alcool ordinaire, surtout bouillant.

4. Soumis à l'action de la chaleur, le sucre de canne fond à 160 degrés. Le liquide refroidi se prend en une masse visqueuse. Si l'on ne prolonge point l'action de la chaleur, le sucre de canne n'est point altéré dans sa totalité : une portion conserve ses propriétés et son aptitude à cristalliser. Mais si on le maintient pendant quelque temps à 160 degrés, il se métamorphose en deux principes nouveaux, à savoir la glucose ordinaire, plus hydratée, et la lévulosane (1), moins hydratée que la saccharose :

$$\underset{\text{Saccharose.}}{2C^{12}H^{11}O^{11}} = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Lévulosane.}}{C^{12}H^{10}O^{10}}.$$

A une température plus haute, ou sous l'influence de la même température prolongée beaucoup plus longtemps, ces principes s'altèrent à leur tour et subissent des métamorphoses qui seront exposées dans une autre partie de ce Chapitre.

5. Le sucre de canne forme avec les bases diverses combinaisons. On a particulièrement analysé les suivantes (2) :

Saccharose barytique	$C^{12}H^{11}O^{11}, BaO$
Saccharose calcique	$C^{12}H^{11}O^{11}, CaO$
Saccharose tricalcique	$C^{12}H^{11}O^{11}, 3CaO$
Saccharose biplombique	$C^{12}H^{9}Pb^{2}O^{11}$

Les saccharoses barytique, tricalcique, biplombique, sont peu solubles dans l'eau. La dernière s'obtient même en précipitant les solutions concentrées de saccharose par l'acétate de plomb ammoniacal.

(1) Synonyme : saccharide. GÉLIS, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVII, p. 234 ; 1859.

(2) BERZELIUS, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XCV, p. 59 ; 1815. — PELIGOT *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, p. LXVII, p. 123 ; 1838. — SOUBEIRAN, *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. I, p. 469 ; 1842.

Au contraire, l'eau sucrée dissout abondamment la chaux (1); il suffit de faire bouillir cette dissolution pour déterminer une décomposition qui donne naissance à la saccharose tricalcique; par suite, la liqueur se prend en masse, pour peu qu'elle soit concentrée. Mais si on la laisse refroidir dans cet état, les produits de la séparation opérée à chaud se combinent de nouveau et leur redissolution s'opère pendant la durée du refroidissement.

On peut retirer le sucre de canne de toutes ces combinaisons, en les décomposant par l'acide carbonique qui précipite la base et laisse le sucre inaltéré.

Ceci prouve que le sucre de canne n'est pas altéré par les alcalis puissants, tant qu'on ne dépasse pas 100 degrés. Mais un peu au-dessus de cette température, il se détruit, avec les mêmes phénomènes généraux que la plupart des sucres.

Le sucre de canne s'unit à certains chlorures, notamment au chlorure de sodium, avec lequel il forme un composé cristallisé : $2C^{12}H^{11}O^{11}, NaCl$ (2).

6. L'action des acides sur le sucre de canne peut donner lieu à trois ordres de phénomènes principaux :

1°. Les acides peuvent se combiner au sucre de canne.

2°. Ils peuvent le changer en sucre interverti.

3°. Ils peuvent le détruire, avec formation d'acide glucique et de produits bruns et humoïdes.

Ce dernier mode d'action rentrant dans l'action des acides sur les sucres en général, il n'en sera pas question davantage. Voici quelques détails sur les deux autres.

1°. L'acide tartrique et les acides organiques volatils, tels que les acides acétique, butyrique, stéarique, etc., chauffés entre 100 et 120 degrés avec le sucre de canne, s'y combinent et forment des composés analogues aux glycérides. On reviendra plus loin sur ces substances, ainsi que sur le composé qui dérive de l'action de l'acide nitrique monohydraté sur le même sucre.

2°. Les acides minéraux étendus transforment le sucre de

---

(1) *Voir* sur cette solubilité, PELIGOT, *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 335; 1851. — BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 173; 1856.

(2) PELIGOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVII, p. 132; 1838.

canne en sucre interverti : leur action est presque immédiate à 100 degrés. Elle s'opère également à la température ordinaire, mais au bout d'un temps plus long. Les acides faibles produisent la même métamorphose, pourvu qu'ils soient solubles dans l'eau ; mais leur action est beaucoup plus lente que celle des acides étendus. L'eau même suffit à 100 degrés pour intervertir à la longue le sucre de canne, et son action peut être accélérée par celle de diverses matières, notamment par les chlorures terreux et par le chlorhydrate d'ammoniaque.

7. Le sucre interverti doit son nom à la variation survenue dans le pouvoir rotatoire du sucre de canne. En effet, ce pouvoir change de signe par l'action des acides et devient égal à — 27° à la température de 14 degrés (1). Les variations qu'il éprouve sous l'influence de la chaleur ont été déjà signalées à l'occasion de la lévulose.

Le sucre interverti possède les propriétés générales des glucoses : facile fermentation, altérabilité à 100 degrés par les alcalis, oxydabilité par le tartrate cupropotassique, etc.

Ce n'est pas un principe unique ; en effet, les recherches de M. Dubrunfaut (2) conduisent à le regarder comme formé par deux sucres différents, mélangés ou combinés à équivalents égaux, à savoir : la glucose ordinaire, dextrogyre et cristallisable, et la lévulose, lévogyre et incristallisable.

Voici comment on est conduit à cette conclusion :

1°. On peut obtenir ces deux glucoses à l'état séparé, en opérant de la manière suivante : on dissout 10 grammes de sucre interverti dans 100 grammes d'eau ; on traite le tout par 6 grammes de chaux hydratée : le mélange, d'abord fluide, ne tarde pas à s'épaissir et à se prendre en masse. On soumet le tout à la presse : l'eau mère renferme la glucose ordinaire à l'état de sel calcaire soluble, et la portion insoluble est formée par la combinaison calcaire de la lévulose.

2°. Le sucre interverti étant abandonné à lui-même pendant longtemps, il s'y forme des cristaux de glucose ordinaire dex-

---

(1) Ce nombre se rapporte au poids du sucre de canne primitif, c'est-à-dire à un poids plus petit que celui du sucre interverti, dans le rapport des formules $C^{12}H^{11}O^{11}$: $C^{12}H^{12}O^{12}$.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXI, p. 169 ; 1847. — *Comptes rendus*, t. XXV, p. 308 ; 1847 ; t. XXIX, p. 51 ; 1849 ; et t. XLII, p. 901 ; 1856

trogyre; en même temps se sépare le sucre liquide lévogyre. Si l'on refond le tout, sans en isoler les éléments, et si l'on en détermine le pouvoir rotatoire, ce pouvoir demeure égal à celui du sirop primitif.

3°. Les variations que le pouvoir rotatoire du sucre interverti éprouve sous l'influence de la chaleur s'expliquent complétement par les variations analogues que celui de la lévulose subit dans les mêmes circonstances.

4°. Le sucre liquide, c'est-à-dire la lévulose, peut être préparé, en arrêtant les fermentations, soit alcoolique, soit lactique, avant la destruction complète de la substance fermentescible. Ce procédé est fondé sur la propriété que possède ce sucre de fermenter le dernier. Il ne le fournit point dans un état de pureté parfaite.

5°. On a dit plus haut comment, au contraire, la chaleur et les acides dilués et bouillants détruisent la lévulose, de préférence à la glucose ordinaire.

L'ensemble de ces observations concourt à prouver que le sucre interverti renferme deux principes sucrés différents, tous deux altérables par les alcalis et aptes à réduire le tartrate cupropotassique. On pourrait admettre que les deux principes que l'on obtient ainsi, modifiés et rendus libres par l'action des acides, préexistent dans le sucre de canne sous un état moléculaire distinct et à l'état de combinaison. Le sucre de canne serait donc un composé du même ordre que les éthers mixtes qui résultent de la combinaison de deux alcools, et sa formule devrait être doublée et représentée par les rapports $C^{24}H^{22}O^{22}$. Mais pour démontrer ce résultat et le faire admettre comme définitif, il est nécessaire de reconstituer le sucre de canne synthétiquement par l'union des deux sucres encore inconnus qui répondraient aux deux glucoses fournies par son dédoublement.

Dans tous les cas, ce dédoublement en deux glucoses distinctes peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Saccharose.}}{C^{24}H^{22}O^{22}} + H^2O^2 = \underset{\text{Glucose ordinaire.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Lévulose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}.$$

Cette équation s'accorde avec la première métamorphose que la saccharose éprouve sous l'influence de la chaleur, et en vertu

de laquelle elle se change en glucose ordinaire et en lévulosane. Ce qui rend la concordance incontestable, c'est que la lévulosane traitée par les acides se transforme en une glucose lévogyre, identique avec la lévulose.

8. Le sucre de canne se métamorphose, sous l'influence des agents oxydants et des ferments, conformément à ce qui a été dit relativement aux sucres en général. Seulement il est digne de remarque que la levûre de bière, avant de provoquer la fermentation alcoolique du sucre de canne, commence par le changer en sucre interverti.

§ 3.

Mélitose : $C^{12}H^{11}O^{11} + 3HO$ ou $C^{24}H^{22}O^{22} + 6HO$ (1).

1. La mélitose est un principe sucré particulier contenu dans la manne d'Australie, exsudation produite par diverses espèces d'*Eucalyptus* qui existent à Van Diemen.

La mélitose se présente sous forme d'aiguilles entrelacées d'une extrême ténuité; on ne les distingue bien qu'au microscope. Le goût de cette substance est très-légèrement sucré.

Sa solubilité dans l'eau est comparable à celle de la mannite; aussi ses dissolutions cristallisent-elles jusqu'au bout sans devenir sensiblement sirupeuses : elles présentent une certaine tendance à se couvrir de moisissures. Dissoute dans une petite quantité d'eau, la mélitose n'est pas précipitée par l'alcool ordinaire.

2. La mélitose, séchée à 100 degrés, répond à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$; séchée à 130 degrés, à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$. Cette dernière température commence déjà à l'altérer.

A la température ordinaire, elle retient de l'eau de cristallisation et se représente par $C^{12}H^{11}O^{11} + 3HO$ ou $C^{12}H^{14}O^{14}$, c'est-à-dire par la même formule brute que la glucose cristallisée.

3. Chauffée à 130 degrés, la mélitose commence à jaunir, et dégage une odeur agréable toute particulière; après refroidissement, elle conserve l'aspect et la consistance du sucre d'orge.

Si on la chauffe plus fortement, elle se colore, dégage une odeur de caramel, puis se carbonise et brûle sans résidu.

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 66; 1856

4. La mélitose est dextrogyre : son pouvoir rotatoire, rapporté à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$,

$$\alpha_j = + 102^\circ.$$

Ce pouvoir est modifié et réduit à +63 degrés environ par l'action de l'acide sulfurique dilué, laquelle est complète à 100 degrés au bout de quelques minutes.

5. Voici quelles réactions la mélitose présente vis-à-vis des acides et des alcalis.

Si on la chauffe à 100 degrés avec de l'hydrate de baryte et un peu d'eau, elle ne se colore pas sensiblement et elle conserve ses propriétés caractéristiques.

Elle ne réduit pas à l'ébullition le tartrate de cuivre et de potasse; et l'action de la baryte ne lui communique pas cette faculté. L'acétate de plomb ammoniacal la précipite.

6. Si les alcalis n'altèrent pas la mélitose à 100 degrés, les acides, au contraire, exercent sur ce corps une action très-prononcée.

A l'état dilué, les acides minéraux la changent en une substance sucrée incristallisable, destructible par les alcalis et par le tartrate cupropotassique, à la façon des glucoses. A l'état concentré, ils la métamorphosent de la même manière que les autres sucres.

7. Traitée avec précaution par l'acide nitrique étendu de son volume d'eau, la mélitose s'attaque et forme d'abord une substance sirupeuse et d'une décomposition facile, puis de l'acide mucique et de l'acide oxalique.

La formation de l'acide mucique rapproche, comme on l'a déjà dit, la mélitose des gommes et du sucre de lait.

8. Mise en contact avec la levûre de bière à une douce chaleur, la mélitose fermente, avec production d'alcool et d'acide carbonique. La fermentation a lieu également, soit avec la mélitose modifiée par l'acide sulfurique, soit avec la mélitose traitée à 100 degrés par la baryte.

9. Si l'on considère les réactions qui précèdent, et notamment celle de l'acide chlorhydrique, celle de l'acide sulfurique, celle de la baryte et du tartrate cupropotassique, avant et après le traitement sulfurique, enfin la fermentation, il est impossible de ne pas être frappé de l'extrême similitude de

tous ces phénomènes avec ceux que présente le sucre de canne dans les mêmes circonstances. Cette similitude est si grande, qu'il serait très-difficile de distinguer par les seules actions chimiques la mélitose du sucre de canne en dissolution.

10. Toutefois la fermentation de la mélitose présente une circonstance essentielle et caractéristique dont il reste à parler:

100 parties en poids de mélitose cristallisée, $C^{12}H^{14}O^{14}$, fournissent par fermentation 22 parties d'acide carbonique.

Or 100 parties de glucose ordinaire cristallisée, $C^{12}H^{14}O^{14}$, substance isomérique, fournissent par fermentation près de 44 parties d'acide carbonique.

On voit que la mélitose produit seulement la moitié de l'acide carbonique auquel donne naissance un poids égal de glucose.

La matière sucrée incristallisable obtenue en modifiant la mélitose par l'acide sulfurique, étant soumise à la fermentation, se comporte exactement comme la mélitose et produit seulement la moitié de l'acide carbonique auquel donnerait naissance un même poids de glucose.

Tous ces faits s'expliquent par la circonstance suivante :

Les dissolutions de mélitose, après avoir éprouvé la fermentation, renferment un nouveau principe, l'eucalyne, dont la proportion est égale à la moitié du poids de la mélitose employée. Ce principe a été décrit plus haut; on rappellera qu'il n'est point fermentescible.

Sa formation, dans les conditions qui précèdent, peut se représenter par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Mélitose}}{C^{24}H^{22}O^{22}} + H^2O^2 = \underset{\text{Acide carbonique.}}{2\,C^2O^4} + \underset{\text{Alcool.}}{2\,C^4H^6O^2} + \underset{\text{Eucalyne.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}.$$

Si l'on remarque que la mélitose, après avoir été modifiée par les acides, fournit, comme avant cette modification, la moitié du volume de l'acide carbonique que pourrait produire la même proportion d'une glucose proprement dite, et qu'elle donne en même temps naissance à la moitié de son poids d'eucalyne, on est conduit à admettre que la mélitose modifiée est un mélange ou une combinaison à poids égaux d'eucalyne et d'une glucose fermentescible. Ce point admis, il est facile de calculer le pouvoir rotatoire de cette dernière glucose, puisque l'on

connaît ceux de la mélitose modifiée et de l'eucalyne. On le trouve sensiblement égal au pouvoir de la glucose ordinaire. Ainsi la mélitose se dédoublerait sous l'influence des acides en deux principes isomères, conformément à l'équation suivante :

$$\underset{\text{Mélitose.}}{C^{24}H^{22}O^{22}} + H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Eucalyne.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}.$$

Si l'on attribue à cette relation analytique une signification synthétique, la mélitose pourra être regardée comme formée par l'union à équivalents égaux de deux composés isomères, dont un seul est fermentescible. L'action de la levûre de bière désunit ces deux composants et détruit l'un, sans attaquer l'autre; mais en même temps elle fait apparaître dans ce dernier principe quelques propriétés qu'il ne possédait point au sein de la combinaison : celles, par exemple, d'être attaqué par les alcalis et de réduire le tartrate cupropotassique. L'acide sulfurique fait également apparaître dans la mélitose ces mêmes propriétés, probablement en rendant libres ses deux éléments modifiés.

En résumé, la constitution de la mélitose paraît semblable à celle du sucre de canne, mais elle est plus nettement caractérisée, parce que l'un des principes dérivés de la mélitose n'est point fermentescible. Cependant, pour l'établir d'une manière définitive, il est nécessaire de former synthétiquement la mélitose, soit par la combinaison des deux principes sucrés qui en dérivent, soit, et plutôt, par l'union de deux principes correspondants à ceux-là, mais n'ayant point subi l'action modificatrice des acides.

§ 4.

Tréhalose : $C^{12}H^{11}O^{11} + 2HO$ (1).

1. La tréhalose se rencontre dans une manne particulière désignée sous le nom de *tréhala* et produite par une espèce

(1) Synonyme : mycose.

BERTHELOT, *Comptes rendus de la Société de Biologie*, août 1857. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 272; 1859.

MITSCHERLICH, *Monatsbericht der Konigl. Academie... zu Berlin*, vom 2 november 1857.

d'*Échinops*. Sa formation paraît déterminée par la piqûre d'un Curculionide, le *Larinus nidificans* (1).

2. La tréhalose cristallise en beaux octaèdres rectangulaires (2), brillants et durs, croquant sous la dent. Ils sont doués d'un goût fortement sucré, quoique moins caractérisé que celui du sucre de canne.

Très-soluble dans l'eau, la tréhalose est presque insoluble dans l'alcool froid, mais assez soluble dans l'alcool bouillant. Sa dissolution aqueuse peut être amenée à l'état sirupeux sans cristalliser, si ce n'est au bout d'un certain temps.

3. La tréhalose séchée à 130 degrés répond à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$.

Elle retient à la température ordinaire 2 équivalents d'eau de cristallisation : $C^{12}H^{11}O^{11} + 2HO$.

Elle perd cette eau à la température de 100 degrés et peut même commencer à se déshydrater dès la température ordinaire.

4. Chauffée brusquement à 100 degrés, la tréhalose cristallisée fond en un liquide vitreux et transparent; mais si on commence par lui enlever progressivement son eau de cristallisation, elle peut demeurer solide, même à 180 degrés. La tréhalose fondue se solidifie par refroidissement, en formant une masse semblable à du sucre d'orge. Au-dessous de 180 degrés, elle n'éprouve aucune altération sensible de la part de la chaleur; elle peut même être portée à 200 degrés et être obtenue de nouveau cristallisée par voie de dissolution.

Ces caractères prouvent que la tréhalose est plus stable que le sucre de canne et que les autres sucres fermentescibles aujourd'hui connus; car tous ces sucres, maintenus à 180 degrés ou même au-dessous, sont complétement détruits.

Chauffée au-dessus de 200 degrés, la tréhalose se décompose, perd de l'eau et se change en une matière noire et insoluble, avec dégagement de gaz et d'une odeur de caramel. A l'air libre, elle brûle avec une flamme rougeâtre, en laissant un charbon combustible sans résidu.

---

(1) Guibourt, *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 1213; 1858.

(2) Sur la forme cristalline de la tréhalose, *voir* les Mémoires ci-dessus.

5. La tréhalose est dextrogyre ; son pouvoir rotatoire

$$\alpha_j = + 220^\circ;$$

on voit qu'il est triple de celui du sucre de canne.

Ce pouvoir varie à peine avec la température et avec la durée de la dissolution. Il est également le même lorsqu'on opère avec la tréhalose récemment dissoute, après avoir été déshydratée par la chaleur.

Sous l'influence des acides minéraux étendus, il diminue, se réduit au quart environ et devient égal à celui de la glucose ordinaire; ce changement exige plusieurs heures pour s'accomplir, même à 100 degrés.

6. La potasse et la baryte n'altèrent point la tréhalose à 100 degrés; l'acétate de plomb ammoniacal précipite ses dissolutions concentrées. Elle ne réduit pas d'une manière marquée le tartrate cupropotassique, mais elle acquiert cette propriété après avoir subi l'action prolongée des acides.

7. La tréhalose, chauffée à 180 degrés avec les acides stéarique, benzoïque, butyrique, acétique, forme en petite quantité des combinaisons neutres analogues aux glycérides.

Sous l'influence de l'acide sulfurique dilué, elle se change à 100 degrés dans un sucre cristallisable, analogue ou identique à la glucose ordinaire. Cette transformation est fort lente : au bout d'une heure de contact à 100 degrés, elle est à peine commencée et elle ne devient complète qu'au bout de cinq heures.

Chauffée à 100 degrés avec l'acide chlorhydrique fumant, la tréhalose noircit et se détruit lentement; avec l'acide sulfurique concentré, elle se carbonise rapidement à la même température.

L'acide nitrique la change en acide oxalique, sans acide mucique.

8. Afin de poursuivre l'étude des propriétés de la tréhalose, on a soumis cette substance à l'action de la levûre de bière ; mais elle n'a fermenté qu'avec une extrême lenteur et d'une manière irrégulière et très-incomplète. Au contraire, la glucose obtenue en modifiant la tréhalose par l'acide sulfurique, fermente immédiatement sous l'influence de la levûre ; elle se détruit en totalité et forme de l'acide carbonique et de l'alcool. Ces caractères rappellent à certains égards ceux du

sucre de canne; en effet, ce sucre exige pour fermenter une proportion de levûre beaucoup plus forte et un temps plus long que le même sucre modifié par les acides.

D'après l'ensemble de ses propriétés, la tréhalose constitue un principe analogue au sucre de canne, mais beaucoup plus stable. Par sa résistance à l'action de la chaleur, des acides et de la levûre, elle se comporte comme une substance intermédiaire entre le groupe des sucres proprement dits et celui des principes qui contiennent un excès d'hydrogène, tels que la mannite et la glycérine.

§ 5.

Mélézitose : $C^{12}H^{11}O^{11}$.

1. La mélézitose a été découverte (1) dans la manne de Briançon, exsudation sucrée concrète, produite par le mélèze (*Pinus larix*, Linn.), et employée autrefois en pharmacie.

2. La mélézitose se présente sous la forme de très-petits cristaux, courts, durs et brillants; examinés au microscope, ils paraissent être des prismes rhomboïdaux obliques, analogues à ceux du sucre de canne. Ces cristaux, pris en masse, offrent une apparence opaque qui n'appartient point aux individus isolés, et qui semble due à un commencement d'efflorescence. Leur goût est sucré, comparable à celui de la glucose ordinaire, et par conséquent beaucoup plus faible que celui du sucre de canne.

Ils sont très-solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther, presque insolubles dans l'alcool froid, peu solubles dans l'alcool ordinaire bouillant. L'alcool absolu, ajouté à une solution aqueuse concentrée de mélézitose, la précipite lentement sous forme cristalline. La solution aqueuse de ce sucre, abandonnée à l'évaporation spontanée, devient sirupeuse et demeure longtemps sans cristalliser.

3. La mélézitose, séchée à 110 degrés, présente la même composition que le sucre de canne et correspond à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$.

---

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 87, 1856; et surtout, même Recueil, t. LV, p. 282; 1859.

A la température ordinaire, elle retient de l'eau de cristallisation qu'elle perd très-aisément par efflorescence.

4. La mélézitose est dextrogyre comme le sucre de canne; son pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte de passage, est égal à +94°,1.

Ce pouvoir rotatoire est supérieur d'un tiers à celui du sucre de canne, mais inférieur d'un douzième à celui de la mélitose; il est égal aux trois septièmes de celui de la tréhalose. Il varie, aussi bien que celui du sucre de canne, sous l'influence des acides étendus. Seulement la variation est notablement plus lente avec la mélézitose et exige près d'une heure pour devenir complète : quand elle est accomplie, le pouvoir rotatoire se trouve réduit presque à moitié et devenu sensiblement égal à celui de la glucose ordinaire.

Si cette modification est un peu plus lente que celle du sucre de canne, elle est plus rapide que celle de la tréhalose. En l'éprouvant, la mélézitose ne change pas de signe, et paraît, de même que la tréhalose, revenir à l'état définitif d'un sucre unique, la glucose ordinaire, tandis que le sucre de canne s'intervertit et fournit deux glucoses mélangées à équivalents égaux. Ces remarques sont tout à fait essentielles.

5. Soumise à l'action de la chaleur, la mélézitose se déshydrate, puis fond au-dessous de 140 degrés en un liquide transparent, sans éprouver d'altération sensible. Par refroidissement, ce liquide se solidifie en une masse vitreuse semblable à du sucre d'orge.

Au-dessous de 200 degrés, la mélézitose se décompose avec des phénomènes analogues à ceux que présentent les autres sucres.

6. Ses réactions sont semblables à celles du sucre de canne; car elle ne réduit pas sensiblement le tartrate cupropotassique et n'est pas détruite à 100 degrés par les alcalis; l'acétate de plomb ammoniacal la précipite.

7. L'acide sulfurique concentré la carbonise à froid; sous l'influence de l'acide chlorhydrique bouillant, elle brunit rapidement. L'acide sulfurique dilué la métamorphose, à 100 degrés, dans une glucose cristallisable, apte à réduire le tartrate cupropotassique, et destructible à 100 degrés par les alcalis.

L'acide nitrique la change en acide oxalique, sans acide mucique.

8. La mélézitose, traitée par la levûre de bière, ne fermente que d'une manière lente, incomplète, parfois même tout à fait nulle; mais, si elle a été modifiée à l'avance par l'acide sulfurique, elle fermente immédiatement et se change presque entièrement en alcool et en acide carbonique.

Ces propriétés rappellent tout à fait celles de la tréhalose, et jusqu'à un certain point celles du sucre de canne, plus difficilement fermentescible que les glucoses.

9. En résumé, la mélézitose présente avec le sucre de canne la plus frappante analogie et pourrait être aisément confondue avec lui, si l'on n'avait recours à une étude très-attentive. Elle s'en distingue surtout par un pouvoir rotatoire un peu plus grand et qui ne change pas de signe sous l'influence des acides, ainsi que par une résistance un peu plus marquée à l'action des ferments et des réactifs.

La découverte de la mélézitose dans la manne de Briançon doit appeler de nouveau l'attention sur les exsudations sucrées produites par divers végétaux et confondues jusqu'ici sous le nom de *mannes*. A en juger par les faits déjà connus, les principes immédiats qu'elles renferment peuvent être isolés facilement sous forme cristalline, et leur étude attentive promet de devenir la source de résultats nouveaux et intéressants; il suffira de rappeler, à cet égard, l'origine de la mannite, de la dulcite, de la pinite, de la mélitose et de la mélézitose.

§ 6.

Sucre de lait ou lactose : $C^{12}H^{11}O^{11}, HO$.

1. La lactose n'a été rencontrée jusqu'ici que dans le lait des mammifères. Elle cristallise en prismes rhomboïdaux droits (1), hémiédriques, durs, opaques, très-faiblement sucrés. Sa densité est égale à 1,53. Elle se dissout dans 6 parties d'eau froide, avec dégagement de chaleur.

(1) *Voir* cette forme d'après SCHABUS, dans Rammelsberg, *Die neuesten Forschungen in der Krystallographischen Chemie*, p. 219; 1857.

Cette dissolution saturée, étant abandonnée à l'évaporation spontanée, à la température de 10 degrés, ne commence à déposer des cristaux que lorsqu'elle renferme environ les 22 centièmes de son poids de sucre de lait (1). La solubilité de ce même principe dans l'eau augmente un peu en présence des acides ou des alcalis. La lactose est insoluble dans l'alcool.

2. La lactose est dextrogyre. Son pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte de passage et à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$, est égal à $+59°,3$.

Sa solution récente possède un pouvoir beaucoup plus grand, dans le rapport de 8:5, mais qui diminue rapidement avec le temps jusqu'au nombre précédent (2).

Sous l'influence des acides, il ne change pas de signe, mais il augmente d'un tiers environ, parce que la lactose se transforme en glucose lactique.

3. La lactose, séchée à la température ordinaire, répond à la formule, $C^{12}H^{11}O^{11} + HO$. Elle est fort peu hygrométrique.

Chauffée à 150 degrés, elle perd 1 équivalent d'eau (3); à 170 degrés, elle change entièrement de nature et se transforme en acides bruns, analogues à ceux qui dérivent des autres sucres.

4. Les acides étendus changent à 100 degrés le sucre de lait en galactose; cette métamorphose est plus lente que celle du sucre de canne (4). Les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés carbonisent le sucre de lait à la même température.

L'acide tartrique s'y combine à 100 degrés; l'acide nitrique fumant, mêlé d'acide sulfurique, produit à froid un dérivé nitrique.

L'acide nitrique ordinaire et bouillant oxyde la lactose, avec

---

(1) Dubrunfaut, *Comptes rendus*, t. XLII, p. 228; 1856.

(2) Erdmann, dans *Jahresb. von Liebig für* 1855, p. 671. — Dubrunfaut, *loco citato*.

(3) Städeler et Krause, *Jahresb. von Liebig für* 1854, p. 746. — Dubrunfaut, *loco citato*.

(4) D'après M. Dubrunfaut, l'action des acides sur le sucre de lait ne donne pas seulement naissance à la galactose, mais aussi à un produit complémentaire non fermentescible, mais dont la proportion n'a pas été déterminée. Ce fait pourrait faire soupçonner dans la lactose une constitution analogue à celle du sucre de canne.

formation d'acide mucique, d'acide tartrique (1), d'acide oxalique, etc.

5. Les bases énergiques se combinent avec la lactose, à savoir la potasse et la soude, dans la proportion de 3 équivalents pour 1 de lactose; la chaux, à équivalents égaux. Ce dernier alcali forme également un composé basique insoluble.

On peut extraire la lactose inaltérée de ces combinaisons, lorsqu'elles ont été préparées récemment et à une basse température. Mais si l'on chauffe les dissolutions qui les renferment, la lactose est détruite à la manière des glucoses.

L'acétate de plomb ammoniacal la précipite.

Elle réduit le tartrate cupropotassique. Seulement, pour réduire une même quantité de ce réactif, il faut employer plus de lactose que de glucose. En effet, 1 équivalent de lactose réduit 7 équivalents de bioxyde de cuivre, en leur enlevant 3 $\frac{1}{2}$ équivalents d'oxygène, tandis que 1 équivalent de glucose ordinaire réduit 10 équivalents de bioxyde de cuivre, en leur enlevant 5 équivalents d'oxygène. Entre les proportions de lactose et de glucose qui produisent le même effet réducteur, sous des poids renfermant la même quantité de carbone, le rapport est donc celui de :

$$\frac{1}{3,5} : \frac{1}{5} \quad \text{ou de} \quad 10 : 7 \ (2).$$

Au contraire, la galactose réduit à poids égal la même quantité de tartrate cupropotassique que les autres glucoses.

6. Traitée par la levûre de bière, la lactose ne fermente pas immédiatement. Mais sous l'influence simultanée des matières animales et des carbonates terreux, elle éprouve les fermentations lactique et butyrique; en même temps se forme une certaine proportion d'alcool (3). C'est la fermentation lactique qui se produit surtout lorsque le lait s'aigrit. Quant à la fermentation alcoolique de la lactose, c'est elle qui donne naissance aux liqueurs alcooliques que les Tartares préparent avec le lait de jument.

(1) LIEBIG, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIII, p. 1; 1860.

(2) RIGAUD, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XC, p. 297; 1854.

(3) *Voir* spécialement BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. L, p. 363; 1857.

SECTION IV.

COMBINAISONS DES SUCRES AVEC LES ACIDES OU SACCHARIDES.

---

§ 1.

Les combinaisons que les sucres forment avec les acides (1) résultent de l'union directe de leurs composants. Cette union s'opère avec élimination des éléments de l'eau. Dans les principes auxquels elle donne naissance, les propriétés de l'acide et celles du sucre générateur deviennent latentes et ne peuvent reparaître que par suite de la fixation des éléments de l'eau. On sait que tels sont les caractères les plus essentiels des composés mannitiques et des corps gras neutres, ceux qui les assimilent le plus étroitement aux éthers proprement dits; ils appartiennent également aux combinaisons des matières sucrées avec les acides. En effet, la formation et le dédoublement de ces combinaisons s'opèrent sous les mêmes influences et dans les mêmes conditions que celles des corps gras neutres; les propriétés chimiques et physiques de ces deux groupes de principes complexes sont semblables et leur analogie se poursuit jusque dans les rapports généraux qui président à leur composition.

On va exposer l'étude de ces corps, en commençant par l'énumération de leurs formules.

§ 2.

1. Les combinaisons des sucres avec les acides appartiennent à plusieurs séries formées par l'union de 1, 2, 3, 4, et jusqu'à 6 équivalents d'acide, avec un ou plusieurs équivalents de matière sucrée. On les désignera sous le nom de *saccharides*, lequel s'applique aux dérivés de toutes les espèces de sucres.

---

(1) BERTHELOT, *Comptes rendus*, t. XLI, p. 452; 1855. — *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LIV, p. 74; 1858; et expériences inédites.

On donnera seulement les types qui répondent à des composés connus; les autres seraient faciles à développer, en suivant la même marche que pour les glycérides.

Voici d'abord les formules générales des saccharides qui dérivent d'un seul équivalent de sucre.

I. *Première série.*

Elle comprend les combinaisons formées par l'union de 1 équivalent d'acide monobasique avec 1 équivalent de sucre, c'est-à-dire les monosaccharides primaires, et les combinaisons analogues dérivées des acides bibasiques et tribasiques.

Le type le plus simple est celui des monosaccharides primaires du premier ordre (1) :

$$S + a - H.$$

Aucun composé de cette série n'a encore été préparé avec les sucres; mais les rapports précédents répondent à la formule de l'amidon nitrique (2) :

$$C^{12}H^{9}O^{9}, AzO^{5} = C^{12}H^{10}O^{10} + AzO^{5}, HO - H^{2}O^{2}.$$

II. *Deuxième série.*

Elle comprend :

1°. Les combinaisons formées par l'union de 2 équivalents d'un acide monobasique avec 1 équivalent de sucre, parmi lesquelles les plus simples sont les monosaccharides secondaires du deuxième ordre :

$$S + 2a - 2H.$$

---

(1) S = principe sucré générateur, lequel répond en général à la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$.

a = acide monobasique,

H = $(H^{2}O^{2})$.

(2) Les combinaisons de l'amidon et du ligneux avec les acides seront signalées ici, parce qu'elles obéissent aux mêmes relations générales que celles des sucres avec les acides.

Ces composés sont neutres. En voici divers exemples :

$$C^{84}H^{78}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{10} + 2\,C^{36}H^{36}O^{4} - 2\,H^{2}O^{2}.$$

Glucose distéarique. Glucosane (1). Acide stéarique.

$$C^{28}H^{22}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{10} + 2\,C^{8}H^{8}O^{4} - 2\,H^{2}O^{2}.$$

Glucose dibutyrique. Glucosane. Acide butyrique.

$$C^{40}H^{18}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{10} + 2\,C^{14}H^{6}O^{4} - 2\,H^{2}O^{2}.$$

Glucose dibenzoïque. Glucosane. Acide benzoïque

Ces corps présentent les mêmes rapports de composition que la mannite monobutyrique, la monostéarine, etc., au point de vue de la relation équivalente qui existe entre le carbone de l'acide et celui du corps sucré.

2°. Parmi les saccharides secondaires dérivés des acides bibasiques, on citera seulement un monosaccharide secondaire du deuxième ordre :

$$S + 2B - 2H.$$

$$C^{28}H^{18}O^{30} = C^{12}H^{10}O^{10} + 2\,C^{8}H^{6}O^{12} - 2\,H^{2}O^{2}.$$

Acide glucosoditartrique. Glucosane. Acide tartrique.

III. *Troisième série.*

Elle comprend :

1°. Les combinaisons formées par l'union de 3 équivalents d'un acide monobasique avec 1 équivalent de sucre. A l'un des types de cette espèce, celui des monosaccharides tertiaires du troisième ordre :

$$S + 3a - 3H,$$

semble répondre l'un des dérivés nitriques du ligneux.

2°. Parmi les saccharides tertiaires qui dérivent des acides bibasiques, aucun composé artificiel n'a été préparé, mais la formule proposée par M. Strecker pour le tannin (2) correspondrait à l'un des types de cette série, à savoir celui du troisième ordre :

$$S + 3B - 3H.$$

$$C^{54}H^{22}O^{34} = C^{12}H^{10}O^{10} + 3\,C^{14}H^{6}O^{10} - 3\,H^{2}O^{2}.$$

Tannin. Glucosane. Acide gallique.

---

(1) Analogue à la mannitane, $C^{12}H^{12}O^{10}$. *Voir* plus loin.

(2) Cette formule est contestée.

IV. *Quatrième série.*

1°. Les monosaccharides de la quatrième espèce et du quatrième ordre, dérivés des acides monobasiques et exprimés par la formule :

$$S + 4a - 4H,$$

offriraient, entre le carbone de l'acide et celui du principe sucré, les mêmes rapports que la diacétine.

2°. On peut citer deux saccharides de la quatrième espèce dérivés des acides bibasiques; l'un est du deuxième ordre :

$$S + 4B - 2H,$$

$$\underset{\text{Acide galactosotétratartrique.}}{C^{44}H^{30}O^{54}} = \underset{\text{Galactosane.}}{C^{12}H^{10}O^{10}} + 4\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^{8}H^{6}O^{12}} - 2H^{2}O^{2},$$

l'autre est du quatrième ordre :

$$S + 4B - 4H,$$

$$\underset{\text{Acide glucosotétratartrique.}}{C^{44}H^{26}O^{50}} = \underset{\text{Glucosane.}}{C^{12}H^{10}O^{10}} + 4\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^{8}H^{6}O^{12}} - 4H^{2}O^{2}.$$

V. *Cinquième série.*

Les monosaccharides de la cinquième espèce et des divers ordres :

$$S + 5a - 1, 2 .. 5H,$$

sont inconnus.

VI. *Sixième série.*

Elle comprend :

1°. Les combinaisons formées par l'union de 6 équivalents d'acide monobasique avec 1 équivalent de sucre.

Parmi les monosaccharides de la sixième espèce, on connaît plusieurs composés neutres appartenant au sixième ordre :

$$S + 6a - 6H,$$

$$\underset{\text{Glucose hexacétique.}}{C^{36}H^{22}O^{22}} = \underset{\text{Glucosane.}}{C^{12}H^{10}O^{10}} + \underset{\text{Acide acétique.}}{6C^{4}H^{4}O^{4}} - 6H^{2}O^{2}.$$

$$\underset{\text{Inosine hexanitrique (1).}}{C^{12}H^{6}O^{6}, 6AzO^{5}} = \underset{\text{Inosine.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + 6\underset{\text{Acide nitrique.}}{(AzO^{5}, HO)} - 6H^{2}O^{2}.$$

---

(1) Peut-être ce composé renferme-t-il 2 équivalents d'eau de cristallisation dont l'élimination permettrait de dériver sa formule d'une *inosane*, $C^{12}H^{10}O^{10}$, isomérique avec la glucosane et analogue à la mannitane.

2°. Au type des monosaccharides de la sixième espèce dérivés des acides tribasiques, semble répondre un composé citrique appartenant au premier ordre :

$$S + 6T - H,$$

$$\underset{\text{Acide glucosohexacitrique ?}}{C^{84}H^{56}O^{92}} = \underset{\text{Glucosane.}}{C^{12}H^{10}O^{10}} + 6\underset{\text{Acide citrique.}}{C^{12}H^{8}O^{14}} - H^{2}O^{2}.$$

Dans les monosaccharides de la sixième série, la relation entre le nombre d'équivalents d'acides qui entrent en combinaison et le nombre d'équivalents de carbone de la matière sucrée est précisément la même que dans la tristéarine et dans la mannite tristéarique.

C'est un fait très-digne de remarque que dans les combinaisons de l'ordre le plus élevé, à chaque double équivalent de carbone contenu dans la matière sucrée correspond 1 équivalent d'acide dans la combinaison : ce fait semble indiquer que dans ces composés la capacité de saturation de la matière sucrée dépend du nombre d'équivalents de carbone qu'elle renferme. C'est ainsi que la glycérine, qui contient 6 équivalents de carbone, est un alcool triatomique, tandis que les sucres renferment 12 équivalents de carbone, et sont des alcools hexatomiques. La même remarque a déjà été faite plus haut à l'occasion des combinaisons mannitiques.

Entre les formules de ces dernières et celles de plusieurs des composés dérivés des sucres, l'analogie va plus loin encore. En effet, l'analyse des principaux saccharides artificiels oblige à représenter leur formation au moyen de certains générateurs exprimés par la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$, et qui diffèrent par conséquent des glucoses, $C^{12}H^{12}O^{12}$, et des autres sucres, $C^{12}H^{11}O^{11}$, par les éléments de l'eau. Or c'est précisément pour les mêmes raisons analytiques que la formation des composés mannitiques a dû être représentée au moyen de la mannitane, $C^{12}H^{12}O^{10}$, et non au moyen de la mannite, $C^{12}H^{14}O^{12}$.

Mais la théorie des composés mannitiques offre un contrôle qui manque en grande partie à celle des saccharides. En effet, la mannitane a pu être préparée par le dédoublement des mannitanides, tandis que les glucosanes et les substances isomériques qui jouent un rôle analogue à la mannitane, n'ont encore

été obtenues que dans une seule circonstance. Cette circonstance s'accorde d'ailleurs avec les opinions qui précèdent.

Le corps dont il s'agit est la lévulosane, qui répond à la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$, et dont on a signalé plus haut l'existence. Or la lévulosane résulte précisément du dédoublement qu'un saccharide primaire, le sucre de canne, éprouve sous l'influence de la chaleur. Elle possède la propriété de régénérer très-facilement la lévulose, qui lui correspond, en fixant les éléments de l'eau. Cette dernière aptitude explique pourquoi le dédoublement des saccharides a fourni jusqu'ici des glucoses et non des glucosanes. La formation de ces dernières devra être recherchée à l'avenir; mais elle ne saurait être établie avec certitude qu'à l'aide de précautions très-délicates et dont on ne pouvait jusqu'à présent soupçonner la nécessité.

Dans le résumé qui va suivre, on fera également dériver les saccharides naturels des glucosanes ou des composés isomériques, ce qui a pour objet essentiel de conserver la généralité des formules typiques. Si cette interprétation, dans quelques cas, paraît moins simple que celle qui les rattacherait aux sucres eux-mêmes, ceci peut tenir à ce que les saccharides naturels renferment une certaine proportion d'eau de cristallisation qu'ils retiennent jusqu'à la température, d'ailleurs peu élevée, à laquelle ils commencent à se décomposer. Aussi arrive-t-il souvent que l'on ne réussit point à déterminer la proportion d'eau réellement nécessaire à leur constitution et par conséquent à fixer avec certitude la formule de la substance véritablement anhydre. De là plus d'un point douteux, surtout en ce qui touche les relations précises qui peuvent exister entre la capacité de saturation de ces composés et celle des acides générateurs.

Cette tendance à retenir de l'eau de cristallisation n'est point équivoque dans les saccharides; elle est d'ailleurs en harmonie avec la tendance semblable que possèdent les sucres générateurs. Peut-être sera-t-on conduit par là à admettre un jour deux catégories de saccharides, l'une dérivée des glucosanes, conformément aux types généraux, et l'autre qu'il serait plus simple de rattacher directement aux sucres par des liens semblables à ceux qui unissent les glycérides à la glycérine. Les corps de cette dernière catégorie, soumis à l'influence de

la chaleur, pourront perdre de l'eau et se transformer dans les dérivés normaux des glucosanes.

Ces diverses manières d'envisager les saccharides réclament le concours d'expériences nouvelles destinées à les éclaircir. Si on les signale, c'est pour montrer comment la théorie générale des glycérides et des mannitanides peut être étendue et pliée à tous les faits observés dans l'étude des saccharides, sans en fausser aucun. La délicatesse croissante des distinctions qu'elle établit doit d'autant moins surprendre qu'il s'agit de composés très-oxygénés, très-mobiles et susceptibles d'états moléculaires plus multipliés que les dérivés simples et volatils des alcools monoatomiques et des carbures d'hydrogène.

2. A côté des combinaisons précédentes formées par l'union d'un seul acide avec un sucre déterminé, il est probable qu'il en existe d'autres, formées par l'union de plusieurs acides différents avec un même sucre. Aucune encore n'a été préparée artificiellement; mais divers composés naturels semblent justifier cette supposition par leurs dédoublements.

3. Enfin, en dehors des six séries fondamentales se trouvent certains composés, formés suivant d'autres proportions et dans lesquels plusieurs équivalents de sucre s'unissent à un seul équivalent d'acide. Ces nouveaux corps sont analogues aux sels basiques formés par les oxydes métalliques.

Quant à leur théorie et à la manière dont elle pourrait être simplifiée et ramenée à celle des monosaccharides normaux, on y reviendra à l'occasion des combinaisons que les sucres forment avec un alcool et un acide simultanément.

I. *Disaccharides ou corps dérivés de 2 équivalents de sucre.*

Ils comprennent :

1°. Les disaccharides primaires, dérivés d'un équivalent d'acide monobasique :

$$2S + a - 1, 2 \ldots H,$$

ou d'un équivalent d'acide bibasique :

$$2S + B - 1, 2 \ldots H.$$

On peut rapporter au type des disaccharides primaires du premier ordre

$$2S + B - H,$$

un acide monobasique formé par la réaction de l'acide sulfurique sur l'amidon :

$$2\,C^{12}H^{10}O^{10},\ S^2O^6.$$

2°. Les disaccharides secondaires, dérivés de 2 équivalents monobasiques :

$$2S + a + a' - nH.$$

On peut rapporter aux disaccharides secondaires du premier ordre

$$2S + a + a' - H,$$

l'amygdaline, composé naturel qui semble résulter de l'union de la glucose ordinaire avec un acide et avec un aldéhyde simultanément :

$$\underset{\text{Amygdaline (1).}}{C^{40}H^{25}AzO^{20}} = \underset{\text{Glucosane.}}{2\,C^{12}H^{10}O^{10}} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{C^2AzH} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14}H^6O^2} - H^2O^2.$$

3°. Les disaccharides tertiaires, dérivés de 3 équivalents d'acide monobasique :

$$2S + 3a - nH.$$

On peut rapporter au type des disaccharides tertiaires du troisième ordre le ligneux trinitrique :

$$\underset{\text{Ligneux trinitrique.}}{C^{24}H^{17}O^{17},\ 3AzO^5} = \underset{\text{Ligneux.}}{2\,C^{12}H^{10}O^{10}} + \underset{\text{Acide nitrique.}}{3(AzO^5,\ HO)} - 3H^2O^2.$$

4°. Les disaccharides de la quatrième espèce, dérivés de 4 équivalents d'acide monobasique :

$$2S + 4a - nH.$$

On peut rapporter au type des disaccharides de la quatrième espèce et du quatrième ordre le ligneux tétranitrique :

$$\underset{\text{Ligneux tétranitrique.}}{C^{24}H^{16}O^{16},\ 4AzO^5} = \underset{\text{Ligneux.}}{2\,C^{12}H^{10}O^{10}} + \underset{\text{Acide nitrique.}}{4(AzO^5,\ HO)} - 4H^2O^2,$$

(1) On suppose ici que l'amygdaline, dans l'état où elle a été analysée jusqu'ici, retient 2 équivalents de cristallisation.

à moins que l'on ne préfère diviser sa formule par deux, pour le faire rentrer dans le type normal des monosaccharides secondaires du deuxième ordre :

$$S + 2a - 2H.$$

5°. Les disaccharides de la cinquième espèce, dérivés de 5 équivalents d'acide monobasique :

$$2S + 5a - n - H.$$

On peut rapporter au type des disaccharides de la cinquième espèce et du cinquième ordre le ligneux pentanitrique, c'est-à-dire la poudre-coton :

$$\underset{\text{Ligneux pentanitrique.}}{C^{24}H^{15}O^{15}, 5AzO^5} = 2\underset{\text{Ligneux.}}{C^{12}H^{10}O^{10}} + 5\underset{\text{Acide nitrique.}}{(AzO^5, HO)} - 5H^2O^2.$$

II. *Trisaccharides ou corps dérivés de* 3 *équivalents de sucre.*

Un seul a été préparé : c'est un trisaccharide de la quatrième espèce et du quatrième ordre, dérivé d'un acide bibasique.

$$3S + 4B - 4H.$$

$$\underset{\text{Acide trigalactosotétratartrique.}}{C^{68}H^{46}O^{70}} = 3\underset{\text{Galactosane.}}{C^{12}H^{10}O^{10}} + 4\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^8H^6O^{12}} - 4H^2O^2.$$

On peut faire rentrer dans cette même catégorie deux composés naturels, à savoir, la jalappine, principe extrait de la résine de jalap, et la convolvuline, principe contenu dans diverses espèces de convolvulus. En effet, ces deux corps semblent formés par l'union d'un acide avec une glucose, conformément au type des trisaccharides primaires du deuxième ordre :

$$3S + a - 2H.$$

$$\underset{\text{Jalappine.}}{C^{68}H^{56}O^{32}} = 3\underset{\text{Glucosane.}}{C^{12}H^{10}O^{10}} + \underset{\text{Acide jalappinolique.}}{C^{32}H^{30}O^6} - 2H^2O^2.$$

$$\underset{\text{Convolvuline.}}{C^{62}H^{50}O^{32}} = 3\underset{\text{Glucosane.}}{C^{12}H^{10}O^{10}} + \underset{\text{Acide convolvulinolique.}}{C^{26}H^{24}O^6} - 2H^2O^2.$$

La bromhydrine hexaglycérique appartient à une catégorie analogue (*voir* p. 136).

III. *Tétrasaccharides ou corps dérivés de 4 équivalents de sucre.*

Un seul est connu : c'est un tétrasaccharide primaire du premier ordre, dérivé d'un acide bibasique :

$$4S + B - H.$$

$$\underset{\text{Acide tétraglucososulfurique.}}{C^{48}H^{40}O^{40}, S^2O^6} = 4\underset{\text{Glucosane.}}{C^{12}H^{10}O^{10}} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{S^2O^6, H^2O^2} - H^2O^2.$$

Telles sont les séries dont on peut aujourd'hui signaler l'existence, soit parmi les composés artificiels à base de sucre, soit parmi les composés naturels analogues. On remarquera que ces derniers rentrent dans les types des composés artificiels et ne constituent à proprement parler aucun groupe distinct, ce qui augmente la probabilité de leur formation synthétique.

Les mêmes séries comprennent également tous les composés connus qui ont été obtenus jusqu'ici avec les gommes, l'amidon, le ligneux, et en général avec les divers principes représentables dans leur composition par du carbone uni aux éléments de l'eau et susceptibles d'être transformés en sucres sous l'influence des acides.

§ 3.

La grande multiplicité des séries suivant lesquelles on peut réaliser l'union des sucres avec les acides et avec les autres principes organiques, mérite une attention toute particulière. En effet, une telle multiplicité dans les rapports des combinaisons coïncide en général avec l'existence d'affinités plus faibles et plus délicates que celles qui s'exercent suivant des rapports plus simples.

Cette circonstance est peu favorable au succès des recherches synthétiques ; mais en revanche elle permet aux combinaisons des sucres de se prêter avec facilité, et sans le concours d'agents destructeurs, aux transformations qui s'exécutent dans les êtres vivants. Sous les influences les plus légères, et par la simple fixation des éléments de l'eau, les saccharides peuvent subir les dédoublements les plus variés et acquérir des propriétés physiques, chimiques et physiologiques essentiellement différentes de leurs propriétés primitives.

C'est ainsi que la salicine, substance amère et très-peu soluble

dans l'eau, se métamorphose, sous l'influence des ferments ou des acides étendus, en glucose et en saligénine, c'est-à-dire en deux principes sucrés, très-solubles dans l'eau.

A ce point de vue, les saccharides formés par l'union de plusieurs principes distincts avec les sucres se prêtent aux dédoublements les plus intéressants, car ils peuvent se décomposer par degrés successifs, en perdant un à un leurs principes constituants, et former, suivant l'ordre suivi dans ces séparations, une très-grande variété de principes nouveaux et dissemblables.

L'amygdaline fournit à cet égard un exemple remarquable. D'après les épreuves analytiques, ce principe naturel peut être regardé comme une combinaison de quatre principes distincts, à savoir une glucose, l'aldéhyde benzoïque, l'acide formique et l'ammoniaque :

$$\underset{\text{Amygdaline (1).}}{C^{40}H^{27}AzO^{22}} = \left\{ \begin{array}{l} 2\underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{2}} \\ + \underset{\text{Acide formique.}}{C^{2}H^{2}O^{4}} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^{3}} - 4H^{2}O^{2}. \end{array} \right.$$

C'est une substance neutre, fixe, cristallisable, inodore, amère, peu soluble dans l'eau; elle n'est pas vénéneuse à faibles doses. Voici ses principales transformations :

1°. Soumise à l'action des ferments, elle fixe les éléments de l'eau et produit une glucose, c'est-à-dire un principe sucré et très-soluble dans l'eau, de l'essence d'amandes amères, c'est-à-dire un principe liquide, volatil, odorant, insoluble dans l'eau, et enfin de l'acide cyanhydrique, c'est-à-dire un principe acide, liquide, extrêmement volatil et odorant, et vénéneux au plus haut degré. Par suite de la formation de ce dernier corps, une substance peu active sur l'économie humaine se trouve transformée en un poison violent. L'équation suivante exprime cette métamorphose :

$$\underset{\text{Amygdaline.}}{C^{40}H^{27}AzO^{22}} + 2H^{2}O^{2} = 2\underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{2}} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{C^{2}AzH.}$$

(1) On a conservé la formule de cette substance telle qu'elle est donnée par l'analyse et sans en retrancher l'eau de cristallisation qu'il serait nécessaire d'éliminer pour la faire dériver de la glucosane.

2°. Dans d'autres conditions, mais toujours par la simple fixation des éléments de l'eau, l'amygdaline peut se résoudre avec facilité en un composé acide, l'acide amygdalique, et en un composé alcalin, l'ammoniaque, tous deux fort solubles dans l'eau : le premier corps répond à trois des composants de l'amygdaline, à savoir l'acide formique, l'aldéhyde benzoïque et la glucose :

$$\underset{\text{Amygdaline.}}{C^{40}H^{27}AzO^{22}} + H^2O^2 = \underset{\text{Acide amygdalique.}}{C^{40}H^{26}O^{24}} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3}.$$

3°. Dans d'autres conditions encore, l'amygdaline fournira de l'acide benzylaloformique, de la glucose et de l'ammoniaque :

$$\underset{\text{Amygdaline.}}{C^{40}H^{27}AzO^{22}} + 4H^2O^2 = \underset{\text{Glucose}}{2C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Acide benzylaloformique.}}{C^{16}H^8O^6} + \underset{\text{Ammoniaque}}{AzH^3}.$$

4°. Enfin l'amygdaline pourra se résoudre complétement en glucose, aldéhyde benzoïque, acide formique et ammoniaque.

Le tableau complet des métamorphoses qu'elle est susceptible d'éprouver par simple hydratation est facile à tracer, car c'est celui des arrangements distincts que l'on peut former avec quatre principes pris trois à trois, deux à deux, un à un. Soit A l'amygdaline, G la glucose, B l'aldéhyde benzoïque, F l'acide formique, N l'ammoniaque; on aura, en faisant abstraction des éléments de l'eau dans les formules,

$$A = GBFN,$$

et ce système sera susceptible des décompositions suivantes (1) :

1. *A = N + GBF (acide amygdalique),
   *A = G + BFN (benzylal cyanhydrique),
   A = B + GFN,
   A = F + GBN;

2. A = GB + FN,
   A = GF + BN,
   A = GN + BF;

(1) On a marqué d'un astérisque celles qui répondent à des métamorphoses réellement observées.

3. *A = G + B + FN (essence d'amandes et acide cyanhydrique),
A = G + F + BN,
*A = G + N + BF (acide benzylaloformique),
A = B + F + GN,
A = B + N + GF,
A = F + N + GB;

4. *A = G + B + F + N (décomposition complète).

On voit ici comment une substance neutre peut fournir divers acides et un alcali; comment un corps presque insoluble peut se changer en d'autres corps très-solubles, une matière amère en un composé sucré; comment un être fixe et inodore devient une essence volatile et odorante; comment enfin un principe non vénéneux se métamorphose en un poison énergique, toutes ces transformations étant effectuées en vertu d'actions chimiques très-faibles et dès la température ordinaire, c'est-à-dire dans des conditions compatibles avec l'existence des êtres organisés.

§ 4.

Les combinaisons formées entre les sucres et les acides sont extrêmement analogues par leurs propriétés physiques avec les combinaisons formées par la mannite ou par la glycérine avec les mêmes acides. L'aspect, les qualités organoleptiques, la fixité, la fusibilité, les solubilités sont pareilles.

Cependant les composés à base de sucre peuvent déjà être distingués par certaines apparences des composés à base de glycérine. En effet, les saccharides sont moins fluides que les glycérides et possèdent une tendance plus marquée à s'émulsionner avec l'eau, même lorsque celle-ci est parfaitement pure. Cette tendance, déjà sensible dans la glucose stéarique, se trouve à un degré très-prononcé dans un principe naturel, la saponine; elle semble due à la présence d'un sucre parmi les générateurs probables de ce principe immédiat.

Les saccharides formés par les acides gras fixes sont insolubles, comme les glycérides correspondants; tandis que les composés formés par les acides volatils, par l'acide acétique en

particulier, sont solubles dans l'eau et comparables sous ce rapport aux acétines et aux butyrines. Mais les saccharides solubles se distinguent des glycérides par une amertume extraordinaire et comparable à celle du sulfate de quinine. Cette même amertume appartient également à la salicine et à la plupart des saccharides naturels.

Les saccharides jouissent du pouvoir rotatoire comme les sucres générateurs, propriété qui n'appartient point en général aux dérivés glycériques.

L'action de la chaleur établit entre ces deux classes de composés une nouvelle différence; en effet, tandis que les glycérides sont souvent volatils, soit à feu nu, soit dans le vide, les saccharides sont incapables d'une volatilisation, même partielle. Cependant quelques-uns d'entre eux possèdent une odeur caractéristique, surtout quand ils sont légèrement échauffés.

En définitive, toutes ces dissemblances entre les combinaisons des sucres et celles de la mannite et de la glycérine, sont assez légères, tandis que les analogies sont tellement frappantes, que la glucose stéarique pourrait être aisément confondue avec la stéarine, la glucose butyrique avec la butyrine. En voyant, notamment, la similitude de la glucose stéarique avec la stéarine on est porté à présumer l'existence naturelle de certains composés formés par l'union des sucres et des acides gras; peut-être ont-ils été réunis jusqu'ici aux corps gras neutres à base de glycérine.

Ces analogies entre les glycérides et les saccharides n'existent pas seulement dans les propriétés physiques; on va les retrouver dans les conditions de formation et dans les conditions de décomposition.

§ 5.

Les combinaisons des sucres avec les acides s'obtiennent par l'union directe de leurs deux composants; on opère avec le concours d'un contact prolongé et d'une température comprise en général entre 100 et 120 degrés. On peut même porter la température jusqu'à 180 degrés, lorsque l'on a affaire à certains sucres plus stables que les autres, par exemple à la tréhalose. Dans tous les cas, les températures au-dessous des-

quelles on doit se renfermer, quand il s'agit des saccharides, sont beaucoup plus basses que celles qui peuvent être employées pour combiner la mannite et la glycérine avec les acides; ce qui nécessite une telle différence, c'est que les sucres sont trop altérables pour qu'il soit possible de les porter, sans les détruire, à une température aussi élevée que la mannite et la glycérine. C'est là une circonstance défavorable; aussi la proportion d'une combinaison neutre à base de sucre formée dans ces conditions est-elle beaucoup plus faible que la proportion du corps gras correspondant, à base de glycérine ou de mannite, qui prendrait naissance à une température plus élevée.

La méthode précédente s'applique principalement aux combinaisons que les sucres forment avec les acides organiques monobasiques, tels que les acides acétique, butyrique, stéarique, benzoïque. En s'appuyant sur des phénomènes de double décomposition convenablement choisis, de façon à mettre en jeu seulement des affinités très-faibles, on réussira sans doute avant peu à découvrir d'autres méthodes indirectes propres à former les saccharides dès la température ordinaire.

L'action des acides tartrique, nitrique, sulfurique, chlorhydrique sur les sucres a déjà été signalée. On rappellera seulement que les trois premiers peuvent se combiner aux sucres, tandis que le dernier acide, employé à l'état concentré, détruit à 100 degrés, ou même à froid, tous les sucres, au bout d'un temps plus ou moins long; dans aucun cas, il ne forme avec eux de combinaison neutre.

Ces faits montrent que l'union des sucres avec les acides est beaucoup plus difficile à réaliser que celle des autres matières sucrées qui renferment un excès d'hydrogène : pour obtenir les saccharides, tout agent minéral, toute influence trop énergique doit être soigneusement évitée, parce qu'elle détruit les sucres ou change leur état moléculaire.

A ce dernier point de vue, on peut même se demander jusqu'à quel point l'état de la matière sucrée génératrice subsiste dans la combinaison qui en dérive. Pour résoudre cette question, il faudrait pouvoir reproduire dans tous les cas la matière sucrée avec ses qualités primitives, ou tout au moins démontrer qu'elle conserve dans le composé ses propriétés

physiques et chimiques les plus caractéristiques. Mais de semblables moyens de contrôle manquent presque toujours en raison du peu de stabilité des sucres. Dès lors tout ce qu'il est permis d'affirmer, c'est que les composés formés par un sucre déterminé renferment, soit le sucre générateur, soit ce même sucre modifié, et dans l'état où il pourrait être amené par l'action des acides. Ce dernier résultat est même le plus probable dans la plupart des cas, puisque le composé prend naissance précisément sous l'influence d'un acide, à savoir de celui qui doit entrer dans sa constitution.

Cependant il est vraisemblable que chaque principe sucré peut donner naissance à une série de dérivés correspondants, au moins tant qu'il n'a pas éprouvé l'action de forces trop énergiques. En un mot, la glucose engendre des *glucosides*, la lévulose des *lévulosides*, la galactose des *galactosides*, l'inosine des *inosides*, etc., tous corps qui représentent les subdivisions de la classe générale des saccharides. Ce fait essentiel peut être établi avec certitude dans un grand nombre de circonstances, et surtout alors qu'il s'agit des combinaisons obtenues par les méthodes synthétiques. Les composés que les sucres forment avec les bases en fournissent une preuve non douteuse, car ils peuvent reproduire les sucres générateurs dans leur état primitif. On citera également les combinaisons que divers sucres forment avec l'acide tartrique; celles qui dérivent de la galactose peuvent donner naissance à l'acide mucique, tandis qu'il en est tout autrement des combinaisons dérivées de la glucose ordinaire.

De là un grand nombre de phénomènes d'isomérie qui jouent sans doute un grand rôle dans la constitution des saccharides naturels, et dont la connaissance est indispensable pour réaliser la synthèse de tous ces composés.

D'après les développements qui viennent d'être exposés, cette dernière synthèse représente une catégorie de problèmes dont la solution peut être regardée comme très-prochaine dans l'état actuel de nos connaissances. Remarquons d'ailleurs que dans les recherches de ce genre qui pourront être entreprises, le caractère polyatomique des matières sucrées est particulièrement précieux, car il permettra de les unir à plusieurs principes différents simultanément, de façon à reproduire cer-

taines substances dont la complexité sera comparable à celle des saccharides naturels.

§ 6.

Les saccharides sont fort difficiles à dédoubler, et cette difficulté est l'un des principaux obstacles qui entravent l'étude analytique des principes naturels qui rentrent dans la même catégorie. En général, les saccharides résistent à l'influence des agents d'hydratation, à peu près de la même manière que les corps gras neutres et se décomposent dans des circonstances tout à fait comparables. Seulement ces circonstances sont beaucoup plus restreintes par les conditions de stabilité. C'est ce qu'il est facile de reconnaître en passant en revue l'action que les saccharides éprouvent de la part des agents de dédoublement les plus usités.

L'eau qui dédouble si nettement vers 220 degrés les glycérides et les mannitanides, ne peut guère être employée vis-à-vis des saccharides, parce que la température de 200 à 250 degrés, nécessaire pour effectuer sa réaction, suffirait pour détruire complétement les sucres régénérés. Si l'on essaye de se restreindre à l'emploi d'une température de 100 degrés au plus, l'eau demeure à peu près sans action sur les saccharides.

Les alcalis peuvent être mis en œuvre dans certains cas, mais le plus souvent leur usage est interdit; il l'est notamment vis-à-vis des saccharides dérivés des glucoses; car on a vu que les alcalis détruisent immédiatement les glucoses à la température de 100 degrés et même au-dessous.

Reste donc seulement l'action des acides minéraux concentrés et celle des mêmes acides dilués ou des acides faibles.

Les premiers doivent être encore écartés. En effet, l'acide sulfurique concentré détruit immédiatement les saccharides dès la température ordinaire, avec formation de matières rougeâtres ou brunâtres, de nature humoïde. L'acide chlorhydrique concentré exerce à 100 degrés une action analogue. On s'explique ces résultats en remarquant que ces deux agents détruisent les sucres à l'état de liberté. A plus forte raison les altèrent-ils dans leurs combinaisons, au moment même où ils tendent à en déterminer la régénération.

L'action des acides minéraux étendus est plus favorable. A la

vérité, les saccharides résistent assez énergiquement à l'action des acides étendus, même à 100 degrés. Cependant en prolongeant la réaction pendant un temps suffisant, on réussit enfin à résoudre les saccharides en acides organiques et en sucres fermentescibles. Ce mode de dédoublement, quoique plus ménagé que les précédents, n'est point encore tout à fait inoffensif; car il arrive le plus souvent qu'une portion du principe sucré se trouve détruite durant les traitements et demeure transformée en acide glucique et en matières humoïdes.

Un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool agit à froid dans le même sens qu'un acide étendu et produit très-lentement un éther de l'acide qui était engagé dans la combinaison. En même temps se régénère un sucre fermentescible.

Enfin les ferments permettent quelquefois de résoudre par simple hydratation les saccharides dans leurs générateurs. Leur action est d'autant plus utile, qu'elle opère ce dédoublement dès la température ordinaire et sans l'intervention d'agents violents et destructeurs. A ce point de vue, elle rappelle les circonstances qui président aux métamorphoses des mêmes principes dans les êtres vivants.

On voit par ces détails quelles difficultés entourent l'étude analytique des saccharides. Ces difficultés résultent de la grande altérabilité des sucres qu'ils contiennent. Elles vont plus loin encore que les détails précédents ne pourraient le faire supposer; on a insisté seulement sur la nécessité de ne pas détruire complétement les sucres; mais on doit ajouter maintenant que cela ne suffit pas et que le sucre engagé dans une combinaison doit souvent se trouver reproduit sous la forme d'un sucre tout différent. En effet, les acides et les ferments, c'est-à-dire les agents à l'aide desquels on réussit à dédoubler les saccharides, sont presque toujours capables de changer l'état moléculaire des sucres, au moment où les composants de la combinaison sont mis en liberté, et alors même que cette modification n'aurait pas eu lieu dans la formation de la combinaison. Pour comprendre la nature de cette altération, il suffit de rappeler quelles actions les acides et les ferments exercent sur le sucre de canne et sur les sucres analogues. C'est l'un des principaux obstacles que l'on rencontre lorsque l'on cherche à distinguer les dérivés d'un sucre des dérivés isomé-

riques produits par un autre sucre, ou même des dérivés analogues formés par les principes transformables en sucres sous l'influence des acides, tels que le ligneux, les gommes ou l'amidon.

On va maintenant exposer l'histoire individuelle des saccharides artificiels, puis on donnera l'indication des saccharides naturels les plus importants.

§ 7.

Entre les sucres et les acides, les principales combinaisons artificielles sont formées par les acides stéarique, butyrique, acétique, benzoïque, nitrique, tartrique et sulfurique; on a surtout étudié celles qui dérivent de la glucose ordinaire.

Glucose stéarique :

$$C^{84}H^{78}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{10} + 2\,C^{36}H^{36}O^{4} - 2\,H^{2}O^{2}.$$

1. La glucose stéarique s'obtient en chauffant à 120 degrés, pendant cinquante ou soixante heures, un mélange d'acide stéarique et de glucose ordinaire, préalablement déshydratée; on peut également employer le sucre de canne ou la tréhalose (1). Si l'on opère avec ce dernier sucre, les conditions de la préparation deviennent même plus favorables, car on peut porter la température jusqu'à 180 degrés.

L'amidon chauffé avec l'acide stéarique à 180 degrés, le ligneux, à 200 degrés, fournissent en petites quantités des composés neutres, analogues ou identiques avec la glucose stéarique.

On extrait la glucose stéarique et on la purifie, en suivant la même marche que pour la monostéarine et pour les mannites stéariques. La glucose stéarique ne s'obtient qu'en faible proportion.

2. C'est une substance neutre, solide, incolore, cireuse et

(1) On identifie ici les combinaisons formées par ces trois sucres, parce qu'elles offrent la même composition et, dans les limites actuelles de l'expérience, les mêmes propriétés. D'ailleurs on a vu plus haut que les deux derniers sucres indiqués dans le texte fournissent de la glucose sous l'influence des acides.

semblable à la stéarine; sa fusibilité est analogue à celle de cette dernière substance. Sous le microscope, elle présente l'aspect de fines granulations. Elle est très-soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool absolu, insoluble dans l'eau. Toutefois, si on l'agite avec ce dernier menstrue, elle fournit une liqueur opalescente, semblable à une émulsion faible.

L'analyse de la glucose stéarique, préparée avec le sucre de canne, conduit à la formule : $C^{84} H^{78} O^{14}$ (1).

3. La glucose stéarique réduit le tartrate cupropotassique. Au contact de l'acide sulfurique concentré, elle prend immédiatement une coloration rougeâtre, qui devient presque aussitôt violacée, puis noirâtre.

4. Traitée par un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, avec le concours d'une douce chaleur, elle se décompose lentement et produit de l'éther stéarique, une glucose fermentescible et quelques flocons de matières humoïdes.

§ 8.

Glucose butyrique :

$$C^{28} H^{22} O^{14} = C^{12} H^{10} O^{10} + 2\, C^{8} H^{8} O^{4} - 2\, H^{2} O^{2}.$$

1. Ce composé se prépare en chauffant à 100 degrés, pendant cinquante ou soixante heures, l'acide butyrique avec le sucre de canne ou avec la glucose ordinaire, préalablement déshydratée. On l'obtient également à 180 degrés avec la tréhalose.

On l'extrait et on la purifie exactement comme la monobutyrine. Entre tous les saccharides artificiels, la glucose butyrique est la combinaison que l'on obtient dans la proportion la plus notable.

2. C'est un liquide neutre, oléagineux, épais, jaunâtre, très-soluble dans l'éther et dans l'alcool aqueux, un peu soluble dans l'eau. Il est excessivement amer. Il tache le papier d'une manière permanente, à la façon des huiles.

---

(1) Trouvé : C = 72,4 H = 11,0.
Calculé : C = 72,6 H = 11,2.

Il possède une odeur spéciale, aromatique, d'ailleurs extrêmement faible, même à chaud; cette odeur rappelle celle de la monobutyrine.

L'analyse de la glucose butyrique, préparée, soit avec la tréhalose, soit avec le sucre de canne, conduit à la formule $C^{28}H^{22}O^{14}$ (1).

3. La glucose butyrique retient opiniâtrément une certaine proportion d'eau, qu'il est difficile de chasser sans altérer la combinaison.

Soumise à l'action de la chaleur, elle se décompose en développant une odeur de caramel, puis elle brûle sans laisser de cendres sensibles.

4. La glucose butyrique réduit le tartrate cupropotassique et noircit immédiatement au contact de l'acide sulfurique froid.

5. Traitée par l'acide sulfurique dilué, avec le concours d'une douce chaleur, elle se résout en acide butyrique et en glucose fermentescible; en même temps se produit un peu de matière ulmique.

Un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique change la glucose butyrique, soit à froid, soit à 100 degrés, en éther butyrique et en glucose fermentescible.

6. C'est à l'étude de la glucose butyrique que l'on peut rapporter les observations suivantes relatives à des composés analogues.

La dextrine, chauffée à 100 degrés avec l'acide butyrique, fournit une petite quantité d'un composé neutre comparable ou identique à la glucose butyrique.

Le coton et le papier, délayés dans un mélange d'acides sulfurique et butyrique, produisent des traces d'un composé neutre du même genre.

Enfin, il en est de même du sucre de lait chauffé à 100 degrés avec l'acide butyrique. Le composé formé dans ces dernières conditions ne doit pas être identique, mais tout au plus isomérique avec la glucose butyrique ordinaire; car il est probable qu'il dérive de la galactose.

(1) Trouvé : C = 55,9 H = 7,4.
Calculé : C = 55,6 H = 7,3.

§ 9.

Glucose acétique :

$$C^{36}H^{22}O^{22} = C^{12}H^{10}O^{10} + 6C^4H^4O^4 - 6H^2O^2.$$

1. Ce composé s'obtient en chauffant à 100 degrés, pendant cinquante heures, de la glucose déshydratée, ou du sucre de canne, avec l'acide acétique cristallisable. On l'extrait et on le purifie en suivant la même marche que pour les acétines. Il est très-peu abondant.

2. C'est un liquide neutre, huileux, incolore ou à peine jaunâtre, soluble dans l'éther, dans l'alcool et dans l'eau. Cependant il ne se mêle pas avec ce dernier dissolvant en toutes proportions. Sa solution aqueuse concentrée est précipitée par le chlorure de calcium; à la suite de l'addition de ce sel, la glucose acétique surnage sous forme huileuse.

La glucose acétique possède une amertume extraordinaire et qui rappelle celle de certaines poires gâtées. Elle présente une odeur faible, mais spéciale et comparable à celle des huiles du blé.

L'analyse des produits préparés avec le sucre de canne et avec la glucose conduit à la formule $C^{36}H^{22}O^{22}$ (1), laquelle répond à une glucose hexacétique.

3. Chauffée, la glucose acétique jaunit fortement, développe une odeur de caramel, puis elle bout, s'enflamme et brûle sans résidu.

4. Elle réduit le tartrate cupropotassique et noircit de suite sous l'influence de l'acide sulfurique concentré. Abandonnée au contact de l'atmosphère, elle ne tarde pas à acquérir une réaction acide.

5. L'acide sulfurique dilué la dédouble lentement à 100 degrés en acide acétique et en glucose; une portion de cette dernière substance se trouve changée en matières brunes.

Traitée à une douce chaleur par un mélange d'alcool et d'a-

---

(1) Trouvé : C = 52,6 H = 5,3.
Calculé : C = 52,2 H = 5,4.

cide chlorhydrique, la glucose acétique se décompose lentement et produit de l'éther acétique et de la glucose fermentescible.

6. La tréhalose et l'amidon, chauffés à 180 degrés avec l'acide acétique, et la dextrine, chauffée à 100 degrés avec le même acide, produisent des composés neutres analogues au précédent, mais qui n'ont pas été analysés.

Le sucre de lait se comporte de la même manière; son dérivé est probablement distinct de la glucose acétique proprement dite et se rattache à la galactose.

§ 10.

Glucose benzoïque :

$$C^{40}H^{18}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{10} + 2C^{14}H^6O^4 - 2H^2O^2.$$

1. Ce corps s'obtient et se purifie comme le composé précédent.

2. C'est un liquide neutre, médiocrement fluide, doué d'un goût piquant et un peu amer, soluble dans l'éther et dans l'alcool, un peu soluble dans l'eau. Il produit sur le papier des taches permanentes.

L'analyse d'un produit préparé avec le sucre de canne s'accorde avec la formule $C^{40}H^{18}O^{14}$ (1).

3. Chauffée, la glucose benzoïque dégage une odeur de caramel, puis elle brûle en laissant quelques traces de cendres.

4. Elle réduit le tartrate cupropotassique. Elle noircit à froid sous l'influence de l'acide sulfurique concentré.

5. Traitée par un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool, avec le concours d'une douce chaleur, elle se dédouble, en produisant de l'éther benzoïque et une glucose fermentescible.

6. On obtient des composés analogues au précédent avec la tréhalose et l'acide benzoïque, à 180 degrés; avec le coton et l'acide benzoïque, à 200 degrés; avec un mélange de coton,

---

(1) Trouvé : C = 64,2 H = 5,3.
Calculé : C = 64,8 H = 4,9.

d'acide sulfurique et d'acide benzoïque, à la température ordinaire. Mais ces composés, trop peu abondants, n'ont pas été analysés.

§ 11.

Saccharides nitriques.

Les divers sucres et glucoses, traités par l'acide nitrique monohydraté, pur ou mêlé d'acide sulfurique, fournissent des combinaisons analogues à la trinitrine et à la mannite trinitrique; divers observateurs en ont signalé l'existence.

Ces composés sont neutres, parfois cristallisables, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool pur et dans l'alcool mélangé d'éther. Leur préparation et leurs propriétés sont semblables à celles de la poudre-coton, et il est probable que, sous l'influence des agents réducteurs, ils pourront reproduire les sucres générateurs, ou tout au moins les glucoses qui en dérivent; mais l'étude spéciale de ces composés n'a pas encore été poursuivie avec détails.

Un seul a été analysé (1), c'est l'inosine hexanitrique :

$$\underset{\text{Inosine hexanitrique.}}{C^{12}H^{6}O^{6}, 6\,AzO^{5}} = \underset{\text{Inosine.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Acide nitrique.}}{6\,(AzO^{5}, HO)} - 6\,H^{2}O^{2}.$$

Elle se présente en cristaux d'apparence rhomboédrique, facilement fusibles, détonants, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, etc.

§ 12.

Combinaisons des sucres avec l'acide tartrique.

L'acide tartrique manifeste une aptitude singulière à entrer en combinaison avec les matières sucrées, aptitude qu'il possède également vis-à-vis d'un grand nombre d'autres principes organiques. Ce genre d'affinité caractérise l'acide tartrique parmi les acides bibasiques, au même titre que l'acide butyri-

(1) VOHL, cité p. 252. Peut-être ce composé retient-il 2 équivalents d'eau de cristallisation dont l'élimination permettrait de le dériver de l'inosine, $C^{12}H^{12}O^{12}$.

que parmi les acides monobasiques. En raison de cette circonstance, les combinaisons de l'acide tartrique avec les sucres s'obtiennent en proportion beaucoup plus considérable que celles qui dérivent des acides monobasiques.

Elles se préparent en chauffant l'acide tartrique à 120 degrés, pendant quinze ou vingt heures, avec le sucre qu'on veut lui combiner. On les isole et on les purifie sous la forme de sels calcaires, en suivant exactement la même marche qui a été développée à l'occasion des acides glycéritartrique et mannitartrique.

C'est ainsi que l'on peut obtenir les composés suivants.

I. *Acide glucosoditartrique :*

$$C^{28}H^{18}O^{30} = C^{12}H^{10}O^{10} + 2\,C^{8}H^{6}O^{12} - 2\,H^{2}O^{2}.$$

Cet acide résulte de l'union du sucre de canne et de l'acide tartrique. Il est bibasique.

Son sel calcaire, séché à 110 degrés, répond à la formule $C^{28}H^{16}Ca^{2}O^{30} + 2\,Aq$.

Ce sel réduit le tartrate cupropotassique.

D'après son origine et ses réactions, il est probable qu'il renferme l'une des glucoses correspondantes au sucre interverti, ou peut-être même toutes les deux. C'est un point qui reste à éclaircir par l'étude directe de la glucose produite par son dédoublement.

II. *Acide glucosotétratartrique :*

$$C^{44}H^{26}O^{50} = C^{12}H^{10}O^{10} + 4\,C^{8}H^{6}O^{12} - 4\,H^{2}O^{2}.$$

1. Cet acide résulte de l'union de la glucose ordinaire avec l'acide tartrique. Il est quadribasique.

2. Son sel de chaux, séché à 110 degrés, répond à la formule $C^{44}H^{22}Ca^{4}O^{50} + 4\,Aq$.

Il réduit le tartrate cupropotassique. La proportion de glucose qu'il renferme, estimée à l'aide de ce réactif, a été trouvée égale à 23 centièmes ; ce qui s'accorde avec la formule précédente.

Ce sel ne fermente pas au contact de la levûre de bière ; mais si on le traite à 100 degrés par l'acide sulfurique dilué, il se résout en acide tartrique et en glucose fermentescible.

3. Le glucosotartrate de magnésie, séché à 110 degrés, répond à la formule $C^{44}H^{22}Mg^{4}O^{50} + 8MgO + 10Aq$.

Il réduit le tartrate cupropotassique.

4. Le glucosotartrate de plomb, préparé par la même méthode que les sels précédents, est un sel acide; séché à 110 degrés, il répond à la formule $C^{44}H^{24}Pb^{2}O^{50}$.

L'existence de ce sel acide est due à la difficulté de saturer complétement l'acide glucosotartrique par le carbonate de plomb ; du reste, ce sel est peu abondant. Quant au sel plombique neutre, il est insoluble ou le devient durant la purification.

5. D'après quelques essais, un acide analogue ou identique avec l'acide glucosotartrique paraît se rencontrer dans le raisin, vers l'époque de sa maturité.

III. *Acide galactosotétratartrique :*

$$C^{44}H^{30}O^{54} = C^{12}H^{10}H^{10} + 4C^{8}H^{6}O^{12} - 2H^{2}O^{2}.$$

Cet acide résulte de l'action du sucre de lait sur l'acide tartrique. Son sel calcaire, séché à 110 degrés, répond à la formule

$$C^{44}H^{24}Ca^{6}O^{54} + 10Aq.$$

IV. *Acide trigalactosotétratartrique :*

$$C^{68}H^{46}O^{70} = 3C^{12}H^{10}O^{10} + 4C^{8}H^{6}O^{12} - 4H^{2}O^{2}.$$

Cet acide a les mêmes générateurs que le précédent; il se forme dans des circonstances un peu différentes, mais dont la distinction n'a pu être faite avec une certitude suffisante.

Son sel calcaire, séché à 110 degrés, répond à la formule $C^{68}H^{42}Ca^{4}O^{70} + 10Aq$.

Ce sel réduit le tartrate cupropotassique; traité par l'acide nitrique, il fournit une grande quantité d'acide mucique : ces deux propriétés sont dues à la galactose dont il dérive.

V. *Acide sorbitartrique.*

Cet acide se forme par l'union de la sorbine et de l'acide tartrique à 100 degrés. Son sel calcaire est analogue aux précédents et réduit le tartrate cupropotassique, comme le fait d'ailleurs la sorbine génératrice.

§ 13.

Combinaisons des sucres avec divers acides.

On a combiné les sucres avec quelques acides, autres que les précédents; mais les composés qui résultent de cette union sont encore peu connus.

On signalera seulement :

Un acide tétraglucososulfurique (1), dont le sel de plomb répond à la formule $C^{48}H^{39}PbO^{40}, S^2O^6 + 7\,PbO$;

Divers acides analogues formés par la réaction de l'acide sulfurique sur le ligneux et sur l'amidon;

Un acide glucosocitrique (2);

Et un acide glucosophosphorique (2).

§ 14.

1. Il existe un certain nombre de principes naturels qui se dédoublent sous les influences hydratantes, de façon à donner naissance à un sucre et à un acide particulier. La constitution de ces principes semble donc, d'après les épreuves analytiques, rentrer dans la théorie générale qui vient d'être exposée. Mais, pour être établie définitivement, cette constitution réclame le concours des épreuves synthétiques que la théorie suggère et dont elle définit la direction.

On peut rapporter à cette catégorie l'acide amygdalique, l'acide tannique, la jalappine, la convolvuline, etc. Mais jusqu'ici on n'a cherché à réaliser la synthèse de presque aucun de ces principes. Les seuls composés artificiels de ce genre qui semblent se retrouver dans la nature sont les acides glucosotartrique et glucosocitrique qui ont été signalés plus haut.

Indiquons en quelques mots les formules des autres et leurs dédoublements caractéristiques.

2. En tête des corps de ce groupe, on peut citer un acide artificiel, l'acide amygdalique, lequel prend naissance par suite

(1) Peligot, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVII, p. 168; 1838. — On a retranché ici 1 équivalent d'eau de la formule admise par ce savant.

(2) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIV, p. 81; 1858.

d'un premier dédoublement de l'amygdaline (*voir* p. 282). D'après son origine, il est probable que cet acide est un disaccharide primaire, dérivé de l'acide benzylaloformique, c'est-à-dire un acide glucosobenzylaloformique, susceptible de se dédoubler conformément à l'équation suivante (1) :

$$\underset{\text{Acide amygdalique.}}{C^{40}H^{26}O^{24}} + 3H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{2C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Acide benzylaloformique.}}{C^{16}H^8O^6}.$$

3. Le tannin de la noix de galle ou acide tannique serait un monosaccharide tertiaire, d'après la formule par laquelle M. Strecker représente le dédoublement de ce composé (2) :

$$\underset{\text{Tannin.}}{C^{54}H^{22}O^{34}} + 4H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Acide gallique.}}{3C^{14}H^6O^{10}}.$$

Cette formule est semblable à celle de l'un des acides mannisulfuriques; mais elle a été contestée dans les derniers temps (3). Sans entrer ici dans le débat, il est bon de rappeler une expérience de Pelletier (4), d'après laquelle un mélange de gomme et d'acide gallique précipite la gélatine à la façon du tannin, offrant ainsi une propriété qui n'appartient point aux composants de ce mélange. On peut même ajouter que la gomme adragant communique à l'acide gallique cette propriété à un plus haut degré que la gomme ordinaire. Ces faits semblent de nature à conduire à la synthèse de l'acide tannique.

4. Dans la résine de jalap se trouvent contenus deux principes particuliers, la jalappine et la convolvuline, dont les dédoublements rappellent ceux des saccharides. D'après les recherches de M. Mayer (5), on pourrait regarder la jalappine comme un trisaccharide primaire, dérivé de l'acide jalappinolique; car elle a la propriété de se dédoubler de la manière suivante :

$$\underset{\text{Jalappine.}}{C^{68}H^{56}O^{32}} + 5H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{3C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Acide jalappinolique.}}{C^{32}H^{30}O^6};$$

---

(1) Dans cette équation et dans celles qui vont suivre, on exprimera directement la régénération de la glucose, c'est-à-dire le fait expérimental brut, sans discuter si elle est précédée par celle de la glucosane et si le principe primitif est réellement anhydre, ou bien s'il retient de l'eau de cristallisation.

(2) *Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 50; 1854.

(3) Kawalier, dans *Jahresb. von Kopp für* 1858, p. 256.

(4) *Annales de Chimie*, t. LXXXVII, p. 106; 1813.

(5) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCV, p. 129; 1855.

Cette relation représente les produits définitifs; mais elle n'est pas directe, car M. Mayer a observé que la métamorphose s'opère par deux intermédiaires et suivant un mode jusqu'ici sans analogue. La jalappine fixerait d'abord les éléments de l'eau, en devenant de l'acide jalappique,

$$\underset{\text{Jalappine.}}{C^{68}H^{56}O^{32}} + 3HO = \underset{\text{Acide jalappique.}}{C^{68}H^{59}O^{35}};$$

puis l'acide jalappique se changerait en glucose et jalappinol,

$$\underset{\text{Acide jalappique.}}{C^{68}H^{59}O^{35}} + 4H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{3C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Jalappinol}}{C^{32}H^{31}O^7};$$

enfin le jalappinol, sous l'influence des bases, perdrait 1 équivalent d'eau, en devenant de l'acide jalappinolique : $C^{32}H^{30}O^6$.

La convolvuline éprouve des transformations toutes pareilles (1). Elle semble être un trisaccharide primaire, dérivé de l'acide convolvulinolique et résoluble conformément à l'équation :

$$\underset{\text{Convolvuline.}}{C^{62}H^{50}O^{32}} + 5H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{3C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Acide convolvulinolique.}}{C^{26}H^{24}O^6}.$$

Ici encore, d'après M. Mayer, la décomposition s'opère par deux intermédiaires, à savoir l'acide convolvulique, $C^{62}H^{50}O^{32} + 3HO$, et le convolvulinol, $C^{26}H^{24}O^6 + HO$.

Les transformations précédentes, et quelques-unes de celles qui vont suivre, sont données sur la garantie des expérimentateurs qui les ont découvertes; elles s'écartent sur plusieurs points de toutes les analogies connues et seront peut-être expliquées un jour d'une manière un peu différente, à la suite d'une étude plus approfondie. Mais quant à présent l'interprétation des savants qui les ont étudiées doit être regardée, sinon comme définitive, du moins comme un premier essai propre à indiquer la signification générale des métamorphoses. En la modifiant arbitrairement, on risquerait de méconnaître un ordre de faits réels, quoique inattendus, pour vouloir trop tôt les plier à des analogies lointaines. Un examen analytique plus développé, et surtout des épreuves synthétiques qui n'ont point encore été tentées, sont nécessaires pour jeter sur tous ces phénomènes une lumière définitive.

---

(1) MAYER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCV, p. 129; 1855.

SECTION V.

COMBINAISONS DES SUCRES AVEC LES ALCOOLS.

---

§ 1.

Les sucres ne s'unissent pas seulement aux acides, mais, en leur qualité d'alcools polyatomiques, ils peuvent encore se combiner avec les autres alcools, et de plus ils peuvent s'associer à la fois aux alcools et aux acides.

Les types des formules de tous ces composés sont les mêmes que ceux des combinaisons des sucres avec les acides; ils sont analogues à ceux des glycérides. Sans y revenir avec le même développement, on va se borner à signaler les cas réalisés, soit dans la formation artificielle de ces composés, soit dans l'étude des principes naturels analogues. On exposera d'abord les formules générales, puis on résumera l'histoire des principes qu'elles représentent.

A tout alcool monoatomique ou polyatomique, un sucre peut s'unir, d'après l'expérience, suivant les rapports suivants :

1°. 2 équivalents d'alcool pour 1 équivalent de principe sucré, d'où résulte un monosaccharide secondaire,

$$S + 2A - nH,$$

$$\underset{\text{Éthylglucose.}}{C^{20}H^{18}O^{10}} = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{10}O^{10}} + 2\underset{\text{Alcool.}}{C^{4}H^{6}O^{2}} - 2H^{2}O^{2}.$$

2°. 1 équivalent d'alcool pour 1 équivalent de principe sucré, d'où résulte un monosaccharide primaire,

$$S + A - nH.$$

On ne connaît aucun exemple artificiel qui réponde à ce dernier type; mais les épreuves analytiques conduisent à y ramener la salicine, l'arbutine, la mélitose, etc.; c'est-à-dire qu'elles permettent d'assimiler tous ces composés aux éthers mixtes formés par l'union de deux alcools monoatomiques.

3°. 1 équivalent d'alcool pour 2 équivalents de principe sucré, d'où résulte un disaccharide primaire,

$$2S + A - nH.$$

L'esculine, principe naturel, correspond à ce type.

4°. Les saccharides précédents, de même que les glycérides qui leur sont comparables, conservent la propriété de s'unir encore à 1 ou plusieurs nouveaux équivalents de principes différents, tels que les acides, les alcools, les aldéhydes, etc. (*Voir* p. 149.)

A la vérité, aucun exemple de cette catégorie de composés mixtes n'a encore été formé par l'art; mais on est fondé à y faire rentrer certains principes naturels, à en juger du moins d'après les épreuves analytiques; telles sont, notamment, la populine et la phlorizine, qui répondent toutes deux au type des monosaccharides secondaires

$$S + A + a - nH.$$

On pourrait également expliquer par la théorie qui précède l'existence et la constitution des disaccharides, des trisaccharides, des tétrasaccharides, etc., en les faisant dériver de l'union des monosaccharides normaux avec les sucres envisagés comme alcools polyatomiques. Cette explication est conforme aux développements qui ont été donnés à l'occasion de l'iodhydrine et de la bromhydrine hexaglycérique (p. 135, 136 et 137). Sans nous étendre sur ce point, nous allons exposer l'histoire de la combinaison qui a été obtenue entre l'alcool et la glucose, puis nous signalerons rapidement les divers composés naturels qui semblent lui être comparables par leur constitution.

§ 2.

Ethylglucose : $C^{20}H^{18}O^{10} = C^{12}H^{10}O^{10} + 2C^4H^6O^2 - 2H^2O^2$.

1. Ce composé s'obtient comme l'éthylmamite et la diéthyline, c'est-à-dire en chauffant à 100 degrés pendant plusieurs jours un mélange de sucre de canne, d'éther bromhydrique et de potasse. On ouvre le tube, on en agite le contenu avec de l'éther, on évapore la solution éthérée et on dessèche le produit dans le vide, avec le concours d'une légère chaleur.

2. On obtient ainsi une huile assez colorée, presque insoluble dans l'eau, douée d'un goût amer et d'une odeur faible et agréable, analogue à celle du vieux papier. Cette huile est complétement fixe.

Les nombres fournis par son analyse (1) peuvent se représenter par la formule $C^{20}H^{18}O^{10}$.

Si on agite sa dissolution éthérée avec du noir animal, l'éthylglucose se décolore; mais la presque totalité est retenue par l'agent employé.

3. L'éthylglucose réduit le tartrate cupropotassique.

4. Traitée par l'acide sulfurique dilué, avec le concours du temps et d'une douce chaleur, elle se décompose, en régénérant de l'alcool, une glucose fermentescible et quelques flocons bruns et humoïdes.

§ 3.

1. Parmi les principes naturels dont la constitution paraît être analogue à celle de l'éthylglucose, on a déjà indiqué la salicine, l'arbutine, la mélitose et le sucre de canne.

On peut encore ranger ici de nombreux principes, très-répandus dans les végétaux, tels que l'esculine, la phillyrine, la fraxine, la convallarine, la digitaline, etc., tous décomposables par hydratation, avec formation de sucre et d'une substance neutre. On va donner quelques détails sur les métamorphoses des plus importants (2).

2. La salicine, principe amer et cristallisable contenu dans différentes espèces de saules, de trembles et de peupliers, se dédouble (3), sous l'influence des acides étendus et des ferments, en glucose et en saligénine, comme pourrait le faire une glucose saligénique :

$$\underset{\text{Salicine.}}{C^{26}H^{18}O^{14}} + H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Saligénine.}}{C^{14}H^8O^4}.$$

Traitée par les réactifs, tantôt la salicine entre en réaction intégralement et sans se scinder: tantôt, au contraire, elle

---

(1) Trouvé : C = 54,9 H = 7,6.
Calculé : C = 55,0 H = 8,2.
L'hydrogène trouvé est inférieur à la proportion calculée, ce qui tient sans doute à quelque impureté que l'on n'a pas réussi à séparer.

(2) Ici s'appliquent de nouveau les remarques de la note (1) de la page 298, relativement à la glucosane et à l'eau de cristallisation.

(3) PIRIA, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIV, p. 257; 1845. On a vu (t. I, p. 432) que la saligénine pouvait être assimilée aux alcools diatomiques.

fournit une double série de produits de décomposition simultanés, correspondants à ses deux principes constitutifs.

Conformément au premier ordre de réactions, elle engendre :

1°. En s'oxydant, de l'hélicine,

$$\underset{\text{Salicine.}}{C^{26}H^{18}O^{14}} + O^2 = \underset{\text{Hélicine.}}{C^{26}H^{16}O^{14}} + H^2O^2,$$

sorte d'aldéhyde complexe correspondant à la salicine (1), et résoluble à son tour en glucose et en aldéhyde salicylique.

2°. En se chlorurant, des salicines chlorée, bichlorée, trichlorée, résolubles à leur tour en glucose et en saligénine chlorée, bichlorée, trichlorée,

$$\underset{\text{Salicine chlorée.}}{C^{26}H^{17}ClO^{14}} + H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Saligénine chlorée.}}{C^{14}H^7ClO^4}.$$

3°. D'après le second ordre de réactions, la salicine oxydée par l'acide nitrique peut fournir à la fois de l'acide oxalique, correspondant à la glucose, et de l'aldéhyde salicylique ou du phénol trinitré, correspondant à la saligénine.

L'action des acides étendus, si elle s'exerce avec trop d'intensité, détruit les deux composants de la salicine, au moment même de leur naissance, et produit, au lieu de la glucose, des acides glucique et apoglucique, et, au lieu de la saligénine, de la salirétine, composé résineux qui résulte de sa déshydratation :

$$\underset{\text{Saligénine}}{C^{14}H^8O^4} - H^2O^2 = \underset{\text{Salirétine.}}{C^{14}H^6O^2}.$$

La promptitude avec laquelle s'effectue cette dernière métamorphose est une nouvelle preuve des difficultés que l'on éprouve pour obtenir dans leur état originaire les composants des combinaisons qui dérivent des sucres.

Dans tous les cas, les épreuves analytiques précédentes, combinées avec les idées générales développées dans ce chapitre, paraissent établir la constitution de la salicine. Elles sont de nature à conduire à sa synthèse.

3. Les mêmes réflexions s'appliquent à l'arbutine, principe cristallisable analogue à la salicine et contenu dans l'*Arbutus uva ursi* (L.). Ce principe (2) peut être regardé comme un mo-

(1) *Voir* p. 163 du présent volume et t. I, p. 442.
(2) STRECKER, *Jahresb. von Kopp für* 1858, p. 526.

nosaccharide primaire, dérivé de l'hydroquinon (1); car il se dédouble conformément à l'équation suivante :

$$\underset{\text{Arbutine.}}{C^{24}H^{16}O^{14}} + H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Hydroquinon.}}{C^{12}H^6O^4}.$$

4. Le dédoublement de la mélitose en glucose et en eucalyne

$$\underset{\text{Mélitose.}}{C^{24}H^{22}O^{22}} + H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Eucalyne.}}{C^{12}H^{12}O^{12}},$$

et celui du sucre de canne en glucose ordinaire et en lévulose

$$\underset{\text{Sucre de canne.}}{C^{24}H^{22}O^{22}} + H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Lévulose}}{C^{12}H^{12}O^{12}},$$

tendent également à assimiler ces principes aux combinaisons de deux alcools polyatomiques l'un avec l'autre et, par conséquent, à mettre sur la voie de leur formation synthétique.

5. Voici l'indication de divers autres principes dont les métamorphoses se rattachent aux mêmes idées générales, mais dont l'étude réclame encore le contrôle de nouvelles épreuves analytiques, indépendamment de celui des épreuves synthétiques. Les formules qui les représentent sont données ici sur la garantie des expérimentateurs qui ont étudié ces principes.

I. Au type des monosaccharides secondaires, analogues à l'éthylglucose,

$$S + 2A - nH,$$

répondent la convallarine et la convallamarine, principes contenus dans le muguet (*Convallaria maialis*) (2); le premier, par exemple, se décompose par hydratation conformément aux formules qui suivent :

$$\underset{\text{Convallarine.}}{C^{68}H^{62}O^{22}} + H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + 2\underset{\text{Convallarétine.}}{C^{28}H^{26}O^6}.$$

II. Au type des monosaccharides primaires, analogues à la salicine,

$$S + A - nH,$$

---

(1) La fonction chimique de l'hydroquinon pourrait être rapprochée, à quelques égards, de celle de la saligénine, dont cette substance est homologue

(2) WALZ, *Jahresb. von Kopp für* 1858, p. 519.

répond la phillyrine, principe cristallisable contenu dans l'écorce du *Phillyrea latifolia,* lequel peut se dédoubler en glucose et phillygénine (1) :

$$\underset{\text{Phillyrine.}}{C^{54}H^{34}O^{22}} + H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Phillygénine.}}{C^{42}H^{24}O^{12}}.$$

La phillygénine est polymère de la saligénine.

III. Au type des disaccharides primaires,

$$2S + A - nH,$$

répondent :

1°. L'esculine, principe cristallisable contenu dans l'écorce du marronnier d'Inde (*Æsculus hippocastanum,* L.) ; en effet, ce principe peut se dédoubler sous l'influence des acides et des ferments en glucose et en esculétine (2) :

$$\underset{\text{Esculine.}}{C^{42}H^{24}O^{26}} + 3H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{2C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Esculétine.}}{C^{18}H^6O^8}.$$

L'esculétine paraît être un alcool polyatomique.

2°. La digitaline, principe actif de la digitale, se dédouble en glucose et digitalirétine (3) :

$$\underset{\text{Digitaline.}}{C^{56}H^{48}O^{28}} + H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{2C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Digitalirétine.}}{C^{32}H^{26}O^6}.$$

Cette métamorphose s'effectue en deux temps :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Digitaline.}}{C^{56}H^{48}O^{28}} + H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Digitalétine.}}{C^{44}H^{38}O^{18}}, \\ \underset{\text{Digitalétine.}}{C^{44}H^{38}O^{18}} = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Digitalirétine.}}{C^{32}H^{26}O^6}, \end{array}\right.$$

succession tout à fait conforme à la nature polyatomique de la glucose.

6. On pourrait encore citer ici les métamorphoses du rubian (4), principe contenu dans la racine de garance et qui se

(1) Bertagnini, *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XLIII, p. 351 ; 1855.

(2) Rochleder et Schwarz, *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXXXVII, p. 186 ; 1853. La glucose ainsi formée diffère, par quelques propriétés, de la glucose ordinaire.

(3) Walz, *Jahresb. von Kopp für* 1858, p. 528.

(4) Synonyme : acide rubérythrique? *Voir* sur ce point les travaux de M. Schunck et ceux de M. Rochleder, depuis 1851.

métamorphose par voie d'hydratation, en fournissant, entre autres produits, une glucose et de l'alizarine. On rappellera d'ailleurs que l'alizarine a été classée dans le présent ouvrage parmi les phénols (1).

§ 4.

1. On a dit comment, en vertu du caractère polyatomique des sucres, chacun des composés qui viennent d'être signalés jouit de la propriété de s'unir encore avec d'autres principes, tels que les acides, les alcools ou les aldéhydes. Comme application de cette théorie, on citera quatre composés naturels, savoir : la populine, la phlorizine, le quercitrin et la saponine.

Les trois premiers peuvent être assimilés à des monosaccharides secondaires, formés par l'union d'un sucre, d'un alcool et d'un acide :

$$S + A + a - nH.$$

2. La populine, principe cristallisable contenu dans l'écorce et dans les feuilles du tremble, est résoluble en acide benzoïque et en salicine :

$$\underset{\text{Populine (2).}}{C^{40}H^{22}O^{16}} + H^2O^2 = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} + \underset{\text{Salicine.}}{C^{26}H^{18}O^{14}}.$$

Ce corps paraît donc être une benzosalicine, ou, si l'on aime mieux, une glucose saligénibenzoïque. Son existence prouve que la salicine peut être légitimement assimilée aux alcools. Peut-être même serait-il facile de la combiner directement avec les acides en général, et avec l'acide benzoïque en particulier, de façon à opérer la synthèse de la populine.

3. La phlorizine, principe cristallisable renfermé dans l'écorce de la racine du pommier, du poirier, du prunier et du cerisier (3), est résoluble en glucose, phloroglucine et acide phlorétique :

$$\underset{\text{Phlorizine}}{C^{42}H^{24}O^{20}} + 2H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Phloroglucine.}}{C^{12}H^6O^6} + \underset{\text{Acide phlorétique}}{C^{18}H^{10}O^6}.$$

(1) T. I, p. 471.

(2) PIRIA, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 278; 1852.

(3) STAS, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, LXIX, p. 367; 1838. — HLASIWETZ, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVI, p. 118; 1855.

ce qui conduit à la regarder comme une glucose phlorogluci-phlorétique. Remarquons d'ailleurs que la phloroglucine peut être assimilée aux alcools polyatomiques.

Cette constitution permet de rapprocher la phlorizine de la populine et de la regarder comme une combinaison d'acide phlorétique et de glucose phloroglucique. Le dernier composé, représenté par la formule $C^{24}H^{16}O^{16}$, serait analogue à la salicine. Mais il est encore inconnu.

Au lieu de lui donner naissance, la phlorizine se scinde sous l'influence des ferments d'une autre manière également prévue; car elle produit de la glucose et de la phloroglucine phlorétique (1) :

$$\underset{\text{Phlorizine.}}{C^{42}H^{24}H^{20}} + H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Phloroglucine phlorétique.}}{C^{30}H^{14}O^{10}}.$$

La phloroglucine phlorétique à son tour peut être dédoublée par les alcalis dans ses deux composants :

$$\underset{\text{Phloroglucine phlorétique.}}{C^{30}H^{14}O^{10}} + H^2O^2 = \underset{\text{Phloroglucine.}}{C^{12}H^6O^6} + \underset{\text{Acide phlorétique.}}{C^{18}H^{10}O^6}.$$

Il serait fort intéressant de tenter la synthèse de tous ces principes, en renversant l'ordre des décompositions.

4. Le quercitrin, principe contenu dans l'écorce du chêne jaune (*Quercus tinctoria*, L.), et dans divers autres végétaux, se dédouble d'une manière comparable à la phlorizine, car il se résout d'abord en glucose et quercétine (2) :

$$\underset{\text{Quercitrin.}}{C^{58}H^{20}O^{24}} + 4H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Quercétine.}}{C^{46}H^{16}O^{20}};$$

puis la quercétine peut être décomposée par les alcalis en phloroglucine et en acide quercétique :

$$\underset{\text{Quercétine.}}{C^{46}H^{16}O^{20}} + H^2O^2 = \underset{\text{Phloroglucine.}}{C^{12}H^6O^6} + \underset{\text{Acide quercétique.}}{C^{34}H^{12}O^{16}}$$

(1) Synonyme : phlorétine.

(2) Rigaud, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XC, p. 283 ; 1854. — Hlasiwetz, même Recueil, t. CXII, p. 96 ; 1859. Pour abréger, on a continué à désigner sous le nom générique de glucose le principe sucré formé aux dépens du quercitrin, mais on rappellera que ce principe paraît constituer une espèce définie particulière.

5. Dans un grand nombre de végétaux se rencontre un principe particulier, la saponine (1), résoluble en glucose, mannitane et acide quinovique. Ce principe, apte à fournir ainsi un acide et deux matières sucrées analogues aux alcools polyatomiques, peut être assimilé à la populine et à la phlorizine.

SECTION VI.

COMBINAISONS DES SUCRES AVEC LES ALDÉHYDES.

---

1. Les sucres peuvent se combiner avec les aldéhydes, à la manière des alcools proprement dits.

Divers composés de ce genre existent dans la nature.

On citera seulement la pinipicrine (2), matière amère des feuilles du pin sylvestre, résoluble en glucose et en une huile volatile (3) analogue aux aldéhydes :

$$\underset{\text{Pinipicrine.}}{C^{44}H^{36}O^{22}} + 2\,H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{2\,C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Ericinal.}}{C^{20}H^{16}O^2}.$$

Aucun principe de cet ordre n'a été formé synthétiquement, mais on peut obtenir par voie artificielle l'hélicine, substance du même genre; il suffit d'oxyder la salicine (4), c'est-à-dire un éther mixte formé par l'union de deux alcools. On transforme ainsi la saligénine qu'elle renferme dans l'aldéhyde correspondant, lequel demeure uni avec la glucose. Ce qui achève d'établir la constitution de l'hélicine, autant qu'on peut le faire en l'absence d'expériences synthétiques, c'est qu'elle possède la propriété de se dédoubler par hydratation en glucose et en aldéhyde salicylique :

$$\underset{\text{Hélicine}}{C^{26}H^{16}O^{14}} + H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Aldéhyde salicylique.}}{C^{14}H^6O^4}.$$

---

(1) Synonyme : caïncine, acide caïncique. *Voir* Hlasiwetz, cité, p. 176.

(2) Kawalier, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXVIII, p. 364; 1853.

(3) Ce composé volatil n'a pas été analysé : aussi la constitution de la pinipicrine est-elle probable plutôt que démontrée.

(4) Piria, *loco citato*.

Ce corps peut donc être regardé comme une glucose salicylalique.

2. On conçoit aisément que les combinaisons des sucres avec les aldéhydes puissent encore s'unir avec une proportion nouvelle d'alcools, d'aldéhydes ou d'acides. Ainsi s'explique l'existence de trois composés que leurs dédoublements rattachent à cette nouvelle catégorie : ce sont deux principes artificiels, la benzohélicine et l'acide amygdalique, et un principe naturel, l'amygdaline.

1°. La benzohélicine résulte de l'oxydation de la benzosalicine (populine) :

$$\underset{\text{Populine.}}{C^{40}H^{22}O^{16}} + O^2 = \underset{\text{Benzohélicine.}}{C^{40}H^{20}O^{16}} + H^2O^2.$$

On peut la regarder comme une combinaison d'hélicine et d'acide benzoïque :

$$\underset{\text{Benzohélicine.}}{C^{40}H^{20}O^{16}} = \underset{\text{Hélicine.}}{C^{26}H^{16}O^{14}} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{4}} - H^2O^2.$$

En définitive on est fondé à l'assimiler à un monosaccharide secondaire, dérivé d'un acide et d'un aldéhyde,

$$S + A + A' - nH,$$

car elle est résoluble en glucose, acide benzoïque et aldéhyde salicylique, à la façon d'une glucose salicylalobenzoïque :

$$\underset{\text{Benzohélicine.}}{C^{40}H^{20}O^{16}} + 2H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Ac. benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{4}} + \underset{\text{Aldéhyde salicylique.}}{C^{14}H^{6}O^{4}}.$$

2°. L'acide amygdalique pourrait sans doute, à en juger par son origine, être décomposé en glucose, acide formique et aldéhyde benzoïque :

$$\underset{\text{Ac. amygdalique}}{C^{40}H^{26}O^{24}} + 3H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{2C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Ac. formique.}}{C^{2}H^{2}O^{4}} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{2}};$$

ce qui conduit à l'assimiler à un disaccharide secondaire, dérivé d'un acide et d'un aldéhyde.

3°. L'amygdaline, principe contenu dans les amandes amères,

Les nombres fournis par son analyse (1) peuvent se représenter par la formule $C^{20}H^{18}O^{10}$.

Si on agite sa dissolution éthérée avec du noir animal, l'éthylglucose se décolore; mais la presque totalité est retenue par l'agent employé.

3. L'éthylglucose réduit le tartrate cupropotassique.

4. Traitée par l'acide sulfurique dilué, avec le concours du temps et d'une douce chaleur, elle se décompose, en régénérant de l'alcool, une glucose fermentescible et quelques flocons bruns et humoïdes.

§ 3.

1. Parmi les principes naturels dont la constitution paraît être analogue à celle de l'éthylglucose, on a déjà indiqué la salicine, l'arbutine, la mélitose et le sucre de canne.

On peut encore ranger ici de nombreux principes, très-répandus dans les végétaux, tels que l'esculine, la phillyrine, la fraxine, la convallarine, la digitaline, etc., tous décomposables par hydratation, avec formation de sucre et d'une substance neutre. On va donner quelques détails sur les métamorphoses des plus importants (2).

2. La salicine, principe amer et cristallisable contenu dans différentes espèces de saules, de trembles et de peupliers, se dédouble (3), sous l'influence des acides étendus et des ferments, en glucose et en saligénine, comme pourrait le faire une glucose saligénique :

$$\underset{\text{Salicine.}}{C^{26}H^{18}O^{14}} + H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Saligénine.}}{C^{14}H^8O^4}.$$

Traitée par les réactifs, tantôt la salicine entre en réaction intégralement et sans se scinder: tantôt, au contraire, elle

(1) Trouvé : C = 54,9 H = 7,6.
Calculé : C = 55,0 H = 8,2.
L'hydrogène trouvé est inférieur à la proportion calculée, ce qui tient sans doute à quelque impureté que l'on n'a pas réussi à separer.

(2) Ici s'appliquent de nouveau les remarques de la note (1) de la page 298, relativement à la glucosane et à l'eau de cristallisation.

(3) PIRIA, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIV, p. 257; 1845. On a vu (t. I, p. 432) que la saligénine pouvait être assimilée aux alcools diatomiques.

fournit une double série de produits de décomposition simultanés, correspondants à ses deux principes constitutifs.

Conformément au premier ordre de réactions, elle engendre :

1°. En s'oxydant, de l'hélicine,

$$\underset{\text{Salicine.}}{C^{26}H^{18}O^{14}} + O^2 = \underset{\text{Hélicine.}}{C^{26}H^{16}O^{14}} + H^2O^2,$$

sorte d'aldéhyde complexe correspondant à la salicine (1), et résoluble à son tour en glucose et en aldéhyde salicylique.

2°. En se chlorurant, des salicines chlorée, bichlorée, trichlorée, résolubles à leur tour en glucose et en saligénine chlorée, bichlorée, trichlorée,

$$\underset{\text{Salicine chlorée.}}{C^{26}H^{17}Cl\,O^{14}} + H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Saligénine chlorée.}}{C^{14}H^7Cl\,O^4}.$$

3°. D'après le second ordre de réactions, la salicine oxydée par l'acide nitrique peut fournir à la fois de l'acide oxalique, correspondant à la glucose, et de l'aldéhyde salicylique ou du phénol trinitré, correspondant à la saligénine.

L'action des acides étendus, si elle s'exerce avec trop d'intensité, détruit les deux composants de la salicine, au moment même de leur naissance, et produit, au lieu de la glucose, des acides glucique et apoglucique, et, au lieu de la saligénine, de la salirétine, composé résineux qui résulte de sa déshydratation :

$$\underset{\text{Saligénine}}{C^{14}H^8O^4} - H^2O^2 = \underset{\text{Salirétine.}}{C^{14}H^6O^2}.$$

La promptitude avec laquelle s'effectue cette dernière métamorphose est une nouvelle preuve des difficultés que l'on éprouve pour obtenir dans leur état originaire les composants des combinaisons qui dérivent des sucres.

Dans tous les cas, les épreuves analytiques précédentes, combinées avec les idées générales développées dans ce chapitre, paraissent établir la constitution de la salicine. Elles sont de nature à conduire à sa synthèse.

3. Les mêmes réflexions s'appliquent à l'arbutine, principe cristallisable analogue à la salicine et contenu dans l'*Arbutus uva ursi* (L.). Ce principe (2) peut être regardé comme un mo-

---

(1) *Voir* p. 163 du présent volume et t. I, p. 442.

(2) STRECKER, *Jahresb. von Kopp für* 1858, p. 526.

LIVRE IV.

DES MÉTHODES.

§ 1.

Le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote s'unissent les uns avec les autres suivant une infinité de rapports, sans autre règle nécessaire que celle des équivalents. Aussi, dans certaines limites de poids fort étendues, tous les composés entre ces quatre éléments doivent-ils être regardés comme possibles. Mais la conception de cette possibilité ne conduit pas à la formation expérimentale de l'un quelconque de ces composés, alors même que l'existence d'un tel corps est constatée par l'étude des substances naturelles. C'est là précisément ce qui établit une ligne de démarcation si tranchée entre les synthèses de la chimie minérale et les synthèses de la chimie organique.

En chimie minérale, les combinaisons des éléments correspondent en général à un petit nombre d'états d'équilibre très-stables, faciles à découvrir par des tâtonnements peu nombreux et tracés à l'avance; aussi la connaissance de la composition centésimale d'une substance suffit-elle presque toujours pour permettre d'en effectuer la synthèse. Si les corps ne manifestent point tout d'abord leur affinité réciproque, on en active le jeu par l'élévation de la température; dans les cas les plus généraux et les plus importants, cette élévation de température peut être poussée extrêmement loin, sans avoir d'autre effet que d'exalter les affinités et de rendre les combinaisons plus faciles.

Mais la chimie organique opère dans des conditions bien plus limitées, quoique son objet soit infiniment plus étendu.

En effet, le carbone, l'hydrogène et l'azote ne s'unissent

point directement, et leurs combinaisons ne peuvent exister que dans un intervalle de température extrêmement restreint. Dès le rouge sombre, il ne subsiste plus qu'un très-petit nombre de substances organiques fort simples dans leur composition, par exemple, certains carbures d'hydrogène. Bien plus, même à 300 degrés, la plupart des matières dont la formule est tant soit peu compliquée commencent à se résoudre en matières plus simples; les principes sucrés sont détruits avant 200 degrés, parfois même au-dessous de 100 degrés, et les principes analogues à l'albumine sont encore plus altérables. Des limites de stabilité aussi étroites imposent à la synthèse un obstacle d'autant plus grand, que les affinités des matières organiques sont elles-mêmes moins caractérisées.

Ce n'est pas tout : on trouve ici des obstacles nouveaux, presque inconnus en chimie minérale. Une même composition centésimale répond presque toujours à plusieurs principes organiques. C'est pourquoi, lors même que l'on a réussi à associer leurs éléments suivant les proportions voulues, le produit n'a souvent aucun rapport avec le composé cherché : il en diffère, soit par son équivalent, soit par ses métamorphoses, soit par sa fonction chimique, soit enfin par ses propriétés physiques. Ces difficultés sont de telle nature, qu'elles influent jusque sur la certitude des résultats. En effet, si l'on n'avait recours à de nouvelles méthodes de vérification, il pourrait arriver qu'un principe naturel étant obtenu par hasard, on demeurât impuissant à démontrer l'identité de la matière artificielle avec la matière naturelle. Au contraire, si l'on se bornait aux indices qui suffisent d'ordinaire en chimie minérale, on serait bien souvent exposé à admettre comme véritables une multitude de formations dénuées de toute espèce de réalité. L'histoire de la science est remplie de semblables erreurs. Pour en donner une idée, il suffit de rappeler quelles substances ont été désignées, il y a cinquante ans, sous le nom de tannin artificiel, de camphre artificiel, d'acide malique artificiel, etc.

Les développements qui précèdent mettent en évidence la nécessité de méthodes générales destinées à composer graduellement les matières organiques suivant des lois déterminées. Chaque formation particulière doit être envisagée comme

: à la solution duquel on tente de parvenir par
on convenable de ces méthodes systématiquement
En un mot, toutes les fois qu'un problème de ce
sé, il suffit de rechercher, dans les cadres réguliers
;énérales embrassent, la série des métamorphoses
ectuer pour parvenir au but, en partant soit des
it au moins de composés plus simples que celui
che à obtenir. En général, le but peut être atteint
usieurs marches différentes et dont le choix dé-
gacité individuelle.

§ 2.

sité même oblige à préciser le sens général que
ci au mot *synthèse*. Ce mot désigne la formation
e organique au moyen des corps élémentaires :
lrogène, oxygène, azote, etc.; on l'applique aussi
d'un composé organique au moyen d'autres corps
s, mais plus simples que le principe auquel ils
sance.

explications, on envisage donc la synthèse comme
la relation fondamentale qui existe entre les
n prend pour points de départ et ceux que l'on
e former. Le système des intermédiaires que l'on
t d'y parvenir peut changer au gré de l'expérimen-
a d'autant plus aisément, que la plupart des mé-
reposent sur l'emploi des méthodes indirectes.
aractérise essentiellement une formation synthé-
on produit final : il doit être plus compliqué que
t on est parti pour le former.

us simple est celui où il est représenté par leur
me il arrive dans la synthèse de l'acide formique
l'oxyde de carbone et des éléments de l'eau; ou
lans la synthèse de l'alcool au moyen du gaz olé-
léments de l'eau.

également une synthèse, toutes les fois que le
tif renferme dans sa formule un nombre d'équiva-
ne supérieur au nombre d'équivalents du même
enu dans la formule de chacun des corps généra-

teurs. Ainsi, par exemple, la formation des corps gras n
au moyen de la glycérine et des acides gras est une syn
parce que l'équivalent de la stéarine, de l'oléine, de la
rine, etc., est plus élevé que celui des acides stéarique, r
rique, oléique, butyrique, et de la glycérine, envisagés
ment.

A plus forte raison, doit-on regarder comme une sy
toute formation des matières organiques au moyen des
élémentaires qui les constituent, et particulièrement cel
carbures d'hydrogène. Quels que puissent être les int
diaires mis en jeu, pourvu que l'expérience parte des élé
eux-mêmes, et qu'elle aboutisse à quelqu'une de leurs c
naisons, on opère une synthèse, et même la plus esse
au point de vue de ses résultats; car elle devient le fond
de toutes les autres formations.

§ 3.

On vient de montrer comment on est conduit à décom
le problème général de la synthèse en un certain noml
problèmes plus déterminés et plus voisins des solution
l'on poursuit. C'est de l'étude analytique des principes
niques que l'on tire cette subdivision.

En effet, on a vu que cette étude conduit à les parta
séries générales, dont chaque terme répond à une form
à une fonction définie. On obtient par là comme un vas
bleau, dont les compartiments comprennent, ou comprer
un jour, tous les composés organiques possibles, avec l
cation de leurs propriétés, de leurs relations générales
leurs méthodes de formation.

Ces points étant établis, le problème devient plus ac
ble; car tout composé que l'on se propose de former pe
regardé comme un cas particulier compris dans des rel
générales et connues à l'avance. Si ce composé exist
dans la nature, c'est par l'examen de ses propriétés et
métamorphoses que l'on assigne la place qu'il doit o
dans l'ensemble, aussi bien que les procédés à l'aide de
on peut chercher à l'obtenir, en partant de composés pl
ples, ou même des éléments.

Cet examen comprend d'abord la détermination de la composition centésimale, celle de l'équivalent et celle de la formule; ce sont là des sujets trop connus pour qu'il soit nécessaire d'entrer ici dans aucun détail qui les concerne.

Puis vient la fonction chimique : le composé naturel est-il un acide? un alcali? un sel? un alcool? un aldéhyde? un carbure d'hydrogène? un composé complexe formé par l'union de plusieurs des principes précédents? ou bien ne rentre-t-il dans aucune des catégories générales connues jusqu'à présent? Ce sont encore là des questions qu'il sera possible de trancher, en se rapportant aux développements donnés dans les trois premiers Livres.

La connaissance de la formule d'un corps et celle de sa fonction assignent au problème synthétique ses premières limites. S'il n'est point encore déterminé, du moins il n'est plus susceptible que d'un nombre fini de solutions que l'on peut même énumérer, sous la seule condition de connaître toutes les séries générales des composés organiques parmi lesquels la substance dont il s'agit doit se trouver comprise. Dans le cas où l'équivalent est peu élevé, ce nombre est assez limité pour que l'on puisse essayer successivement toutes les solutions et parvenir, sans autre recherche, à la formation poursuivie : c'est ce dont la synthèse de la taurine a fourni une application (t. I, p. 382).

Mais en général le nombre des solutions possibles d'un semblable problème est trop considérable. Il y a plus : dès qu'un principe naturel possède un équivalent tant soit peu élevé, l'ensemble des séries générales qui peuvent le renfermer n'est même pas connu avec une certitude suffisante. Pour limiter davantage le champ des recherches, ce sont ces séries générales qu'il s'agit de déterminer par une étude analytique plus approfondie. Elle est d'autant plus nécessaire, que les rapprochements fondés uniquement sur des formules laissent souvent subsister quelque incertitude, surtout quand il s'agit de substances à équivalent extrêmement élevé; la moindre variation dans les nombres des analyses suffit pour changer les formules et pour faire évanouir tous les rapprochements. Telle est notamment l'une des causes qui entravent les recherches synthétiques relatives à la quinine et aux alcalis naturels.

C'est pourquoi les métamorphoses sont indispensables p donner aux déductions une base plus solide. Leur examen présente ici sous un jour tout nouveau, puisqu'elles devienn un instrument indispensable dans les recherches synthétiqu Cet objet précise leur direction et montre en même temps causes de l'état d'imperfection dans laquelle la science est meurée jusqu'à présent. En effet, dans la plupart des cas, études analytiques ont été extrêmement incomplètes, fau d'objet défini et de marche certaine. Elles ont abouti su tout à de certaines transformations, prises à peu près hasard, provoquées par des agents violents et destructeurs dirigées principalement dans le but d'obtenir des résult aisés à constater, des corps nouveaux d'une préparation faci ou élégante. Tout au plus les a-t-on regardées comme destiné à déterminer avec certitude la formule véritable des corps ex minés. Aujourd'hui il s'agit de poursuivre ces études et de l coordonner systématiquement, en vue des formations synthé tiques qui sont le but définitif de la science et le seul gage as suré de son exactitude.

La recherche et l'examen des substances diverses qui résul tent des décompositions successives d'un principe détermin l'étude des liens qu'elles présentent entre elles et vis-à-vis d composé primitif, constituent l'analyse de la constitution de c composé; ils l'établissent par des inductions probables, mai sans avoir la vertu de la démontrer; car ce privilége n'appar tient qu'à la synthèse. Dans tous les cas, cette analyse est d'au tant plus exacte et elle conduit d'autant plus sûrement à l synthèse, qu'elle comprend des substances plus voisines de corps primitifs et obtenues dans des conditions plus délicate et plus multipliées.

Pour l'établir, on étudie principalement la décompositio du principe naturel par la chaleur; l'influence qu'il éprouve d la part des agents d'hydratation et de déshydratation; ses com binaisons directes ou indirectes et ses dédoublements; ses dé compositions par les agents d'oxydation et de réduction; enf les altérations qu'il éprouve par l'action des divers corps sim ples, tels que le chlore, le brome, le soufre, le phosphore, l métaux, etc.

En examinant chacune des décompositions, on détermi

ec soin les conditions limites dans lesquelles elle peut s'ac-
complir au point de vue du temps, de la température, de la proportion des agents employés, etc. Ces conditions limites étant connues, il devient plus facile de suivre la réaction pas à pas dans chacune de ses phases successives. Or c'est l'étude des premières transformations qui donne la clef des transformations suivantes et dont la connaissance est surtout essentielle dans toute recherche de synthèse.

En opérant ainsi, on obtient des composés nouveaux, généralement plus simples que la substance dont ils dérivent. On dirige l'étude de ces dérivés, de façon à comparer entre eux les produits des diverses réactions opérées sur le principe primitif et à chercher quels liens existent entre ces produits, s'ils se correspondent deux à deux dans les diverses réactions, et si chacun des produits de l'une peut être formé analytiquement au moyen des produits des autres réactions. Ces rapprochements sont extrêmement féconds.

Les produits des décompositions même les plus éloignées offrent encore un certain intérêt; car ils comprennent un petit nombre de composés simples et stables, propres à caractériser la série générale à laquelle appartient le principe primitif. C'est ainsi que les composés cyaniques, dans leur destruction, fournissent presque toujours des corps du même groupe; les alcools et les acides homologues, $C^{2n}H^{2n}O^4$, fournissent des acides et des dérivés compris dans les mêmes groupes généraux que les corps primitifs, etc.

Telle est la marche qui peut être suivie dans l'étude analytique d'un principe défini. Pour en montrer toute l'efficacité, il suffira de dire que c'est ainsi que l'analyse a révélé la constitution réelle des corps gras neutres. Après les avoir décomposés d'abord par des agents violents et propres à produire une destruction profonde, tels que la chaleur rouge, la distillation sèche, l'oxydation à l'aide de l'hydrate de potasse et de l'acide nitrique, etc., on a eu recours à des agents plus doux opérant à une température plus basse, tels que les alcalis étendus d'eau et l'eau elle-même. Toutes les destructions compliquées, opérées aux dépens des corps gras neutres sous l'influence de la chaleur ou des agents d'oxydation, peuvent d'ailleurs s'expliquer avec netteté par l'action séparée de ces divers agents sur

LIVRE IV.

DES MÉTHODES.

§ 1.

:, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote s'unissent les
ıutres suivant une infinité de rapports, sans autre
ıire que celle des équivalents. Aussi, dans cer-
s de poids fort étendues, tous les composés
atre éléments doivent-ils être regardés comme
ıis la conception de cette possibilité ne conduit
ation expérimentale de l'un quelconque de ces
ors même que l'existence d'un tel corps est con-
tude des substances naturelles. C'est là précisé-
:tablit une ligne de démarcation si tranchée entre
; de la chimie minérale et les synthèses de la
ique.
minérale, les combinaisons des éléments corres-
énéral à un petit nombre d'états d'équilibre très-
s à découvrir par des tâtonnements peu nombreux
avance; aussi la connaissance de la composition
l'une substance suffit-elle presque toujours pour
:n effectuer la synthèse. Si les corps ne manifes-
ut d'abord leur affinité réciproque, on en active
lévation de la température; dans les cas les plus
es plus importants, cette élévation de tempéra-
e poussée extrêmement loin, sans avoir d'autre
ːalter les affinités et de rendre les combinaisons

nie organique opère dans des conditions bien plus
ique son objet soit infiniment plus étendu.
: carbone, l'hydrogène et l'azote ne s'unissent

SECTION IX.

DÉRIVÉS DES SUCRES FORMÉS PAR DÉSHYDRATATION.

---

§ 1.

1. Le tableau complet des substances qui dérivent des sucres par déshydratation serait facile à tracer à priori, en se fondant sur les analogies qui ont été développées à l'occasion de la glycérine et de la mannite (p. 157 et 204); ce rapprochement est d'autant plus autorisé, que les sucres perdent les éléments de l'eau sous les mêmes influences que la mannite, la glycérine et les alcools proprement dits. Tel est en effet le caractère des premières altérations qu'ils éprouvent par l'action de la chaleur, des acides ou des alcalis. Mais vis-à-vis des sucres, toutes ces transformations s'opèrent à une température beaucoup plus basse que vis-à-vis des autres principes alcooliques; parfois même elles ont lieu dès la température ordinaire.

2. Dans les conditions où l'on s'est placé jusqu'ici, on voit intervenir sans cesse le défaut de stabilité des sucres et leur tendance à éprouver des complications moléculaires; par suite les phénomènes de déshydratation sont fréquemment troublés et les décompositions prennent une direction toute différente, ce qui entrave la généralité des prévisions théoriques.

Ainsi, par exemple, les sucres, au lieu d'être changés par déshydratation en des composés plus simples, neutres comme leurs générateurs, et de plus en plus voisins des substances volatiles, les sucres, disons-nous, se transforment assez souvent en des substances fixes, douées d'une fonction fort différente, de nature acide, et dont l'équivalent s'élève de plus en plus, en même temps que leurs propriétés se rapprochent de celles des matières noires et humoïdes.

Ces anomalies ne sont pas sans analogues dans l'étude des alcools proprement dits, car un changement de fonction comparable au précédent se retrouve dans la métamorphose de la glycérine en acroléine, et dans celle du glycol en aldéhyde. Des complications moléculaires du même ordre s'observent dans la formation des carbures polymériques de l'amylène, aux

dépens de l'alcool amylique; elles peuvent même coïncider avec une déshydratation incomplète, par exemple dans la décomposition de l'alcool méthylique.

Au même moment que les composés précédents, des substances volatiles se forment souvent et déterminent un partage inégal entre les corps simples que renferme le sucre qui se décompose; par suite, l'hydrogène et l'oxygène cessent de se trouver à équivalents égaux dans les dérivés, c'est-à-dire que ces derniers ne résultent plus d'une simple déshydratation.

Dans tous les cas, le produit ultime de ces destructions se rapproche de plus en plus de la nature du charbon et même de celle du carbone pur.

3. Les composés qui dérivent des sucres par voie de déshydratation appartiennent, d'après leur origine, à cinq catégories distinctes et que l'on va examiner séparément.

1°. Les plus simples sont analogues à la mannitane et à l'éther ordinaire : un seul est connu, c'est une glucosane.

2°. D'autres, plus compliqués et confondus pendant longtemps sous le nom de *caramel*, résultent de l'action de la chaleur sur les sucres.

3°. Un troisième groupe de composés déshydratés s'obtient par l'action des acides.

4°. Quelques autres se forment sous l'influence des alcalis.

5°. Enfin, à côté des composés précédents, engendrés par la déshydratation des sucres eux-mêmes, il existe un certain nombre de substances qui sont produites par la déshydratation des combinaisons des sucres avec les autres principes, conformément à la théorie des alcools polyatomiques (*voir* p. 159).

§ 2.

1. A chaque sucre doivent répondre des dérivés par déshydratation comparables à la mannitane et à la dulcitane :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Mannite.}}{C^{12}H^{14}O^{12}} - H^2O^2 = \underset{\text{Mannitane}}{C^{12}H^{12}O^{10}}, \\ \underset{\text{Dulcite.}}{C^{12}H^{14}O^{12}} - H^2O^2 = \underset{\text{Dulcitane.}}{C^{12}H^{12}O^{10}}, \\ \underset{\text{Glucoses.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} - H^2O^2 = \underset{\text{Glucosanes}}{C^{12}H^{10}O^{10}}. \end{array}\right.$$

On est conduit à admettre qu'à chaque sucre, à chaque glucose en particulier, répond un corps déshydraté, une glucosane spéciale et caractéristique. On a vu d'ailleurs que les glucosanes remplissent dans les combinaisons normales des sucres avec les acides, le même rôle que la mannitane joue dans les combinaisons mannitiques et la dulcitane dans les combinaisons dulcitiques.

2. Une seule de ces glucosanes est connue jusqu'à ce jour à l'état de liberté, c'est la lévulosane, laquelle dérive de la lévulose naissante. On rappellera qu'on l'obtient en chauffant le sucre de canne à 160 degrés pendant quelque temps (1). Par suite de l'action de la chaleur, un partage s'opère entre les éléments du sucre de canne : la glucose ordinaire, plus hydratée, prend naissance, et la lévulosane, moins hydratée, se forme simultanément :

$$\underset{\text{Saccharose.}}{C^{24}H^{22}O^{22}} = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Lévulosane.}}{C^{12}H^{10}O^{10}}.$$

Pour isoler la lévulosane, on soumet le mélange précédent à l'action de la levûre de bière, qui détruit la glucose ordinaire, sans agir sur la lévulosane; puis on concentre les liqueurs au bain-marie.

La lévulosane est liquide et incristallisable, légèrement sucrée, très-soluble dans l'eau. Elle est dextrogyre : son pouvoir rotatoire : $\alpha_j = +15^\circ$ environ.

Elle ne fermente pas au contact de la levûre de bière; mais si elle est soumise pendant quelque temps à l'influence de l'eau, surtout à 100 degrés, ou mieux encore à l'influence des acides étendus, elle se métamorphose en lévulose lévogyre et devient fermentescible.

Un principe analogue ou identique à la lévulosane s'obtient, en même temps que la glucose butyrique, lorsque l'on chauffe le sucre de canne avec l'acide butyrique à 100 degrés pendant plusieurs jours.

3. C'est ici le lieu de faire remarquer que l'amidon, la dextrine, le ligneux, la gomme et la tunicine, principes extrêmement répandus dans les tissus des végétaux et des animaux

---

(1) GÉLIS, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVII, p. 234; 1859.

inférieurs, sont isomériques avec les glucosanes et jouissent comme elles de la propriété de se combiner aux acides, à l'acide nitrique principalement, en fournissant des dérivés comparables et même isomériques avec ceux des sucres eux-mêmes.

§ 3.

1. Les dérivés pyrogénés des sucres, formés par une déshydratation plus profonde que les glucosanes, sont assez nombreux; mais leur étude est fort difficile et n'a été abordée avec détails que dans un petit nombre de circonstances. On peut y réunir ceux de l'amidon et ceux des autres hydrates de carbone dont la formation se rattache au même système d'idées.

Parmi ces dérivés, ceux qui prennent naissance en premier lieu répondent encore, jusqu'à un certain point, à la nature spéciale des corps qui les ont produits et retiennent quelques traces de la diversité primitive de leurs générateurs. C'est ainsi que les matières noires et insolubles fournies par la déshydratation de la lactose conservent la propriété caractéristique de se changer en acide mucique sous l'influence de l'acide nitrique (1). Les dérivés de la glucose ordinaire ne sont pas tout à fait semblables à ceux du sucre de canne; ceux de l'amidon surtout s'écartent des précédents, car ils se forment à une température plus haute et sont notablement plus stables que les dérivés pyrogénés des sucres.

Aucune de ces substances pyrogénées ne régénère jusqu'ici, ni les sucres primitifs, ni les glucoses correspondantes.

Voici quelques détails plus spéciaux sur les dérivés obtenus avec le sucre de canne et avec l'amidon (2). On se bornera à résumer ici les faits observés, tels qu'ils ont été présentés par les expérimentateurs les plus récents.

2. Chauffe-t-on le sucre de canne entre 180 et 200 degrés, on obtient, suivant la durée de l'expérience, trois composés nouveaux, successivement formés et doués de propriétés acides. Tous trois sont fixes et colorés en brun. Ce sont:

---

(1) GÉLIS, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 355; 1858.

(2) GÉLIS, *loco citato*. Voir aussi PELIGOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVII, p. 172; 1838.

1°. **La caramélane**, $C^{12}H^{9}O^{9}$,

$$\underset{\text{Saccharose}}{C^{12}H^{11}O^{11}} - H^{2}O^{2} = \underset{\text{Caramélane.}}{C^{12}H^{9}O^{9}}.$$

C'est un corps solide, inodore, doué d'une saveur amère, déliquescent, très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool ordinaire, insoluble dans l'éther. Sa solution aqueuse possède une teinte dorée.

Il forme diverses combinaisons avec les bases puissantes :

$$C^{12}H^{8}PbO^{9};\quad C^{12}H^{8}PbO^{9},\ PbO;\quad C^{12}H^{8}BaO^{9},\ BaO.$$

2°. **L'acide caramélique** (1), $C^{36}H^{25}O^{25}$.

Ce corps résulte de la condensation de 3 équivalents de sucre :

$$3\,C^{12}H^{11}O^{11} - 4\,H^{2}O^{2} = 3\,C^{12}H^{8}O^{8},\ HO = C^{36}H^{25}O^{25}.$$

La production de cette substance et celle de la suivante s'accompagnent d'un dégagement de chaleur, corrélatif sans doute de la complication moléculaire qui élève leur équivalent.

L'acide caramélique est une substance solide, fragile, non déliquescente, soluble dans l'eau et dans l'alcool faible. Sa solution est rougeâtre et beaucoup plus foncée que celle de la caramélane. Elle réduit le tartrate cupropotassique.

Les acides dilués modifient l'acide caramélique et le changent en acide caramélinique; leur action est lente à froid, immédiate à chaud.

Les caramélates de baryte et de plomb ne sont pas précipités par l'acide carbonique. Celui de baryte répond à la formule $C^{36}H^{24}O^{24}$, BaO.

3°. **L'acide caramélinique** (2), $C^{96}H^{51}O^{51}$, résulte de la condensation de 8 équivalents de sucre :

$$8\,C^{12}H^{11}O^{11} - 37\,HO = 8\,C^{12}H^{6}O^{6},\ 3\,HO = C^{96}H^{51}O^{51}.$$

---

(1) Synonyme : caramélène.

(2) Synonyme : caraméline. Sa modification insoluble paraît être identique avec le caramélan de M. Völckel, *Jahresb. von Liebig, für* 1852, p. 651.

L'acide sorbinique (Pelouze, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV, p. 227; 1852) est probablement un composé analogue à l'acide caramélinique, car on peut le représenter par la formule $C^{96}H^{47}O^{41}$, sans s'écarter notablement des résultats analytiques.

Cette substance est fixe et tout à fait noire. Elle peut se présenter sous trois modifications distinctes :

La première est soluble dans l'eau, mais elle se sépare en pellicules semblables à celles du lait, durant l'évaporation de sa dissolution.

Ces pellicules constituent la deuxième modification, que l'on obtient également en précipitant la première par l'alcool. Elle est insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool à 90 centièmes, mais soluble dans les liqueurs alcalines et dans l'alcool à 60 centièmes. Ces liqueurs sont très-colorées. Traitées par un acide, elles laissent précipiter la matière dissoute, sans que celle-ci ait éprouvé d'altération.

Sous l'influence de l'eau bouillante, la deuxième modification se redissout et reproduit la première.

Au contraire, si on la conserve à l'état humide pendant quelque temps, surtout en présence des acides, ou bien si on la sèche à 110 degrés, elle devient insoluble sans retour, propriété qui caractérise la troisième modification.

Ces divers états d'un même principe capable de se transformer sous des influences aussi légères sont très-dignes d'intérêt. Si on négligeait l'étude des phénomènes de cet ordre, une multitude de faits analogues relatifs aux matières sucrées et à leurs dérivés demeureraient inexplicables. Aussi est-il fort nécessaire d'en tenir compte dans toute recherche analytique ou synthétique relative aux saccharides.

Les caramélinates de plomb et de baryte répondent aux formules

$$C^{96}H^{50}O^{50}, 2BaO,$$
$$C^{96}H^{50}O^{50}, BaO, HO,$$
$$C^{96}H^{50}O^{50}, PbO.$$

On ne sait point revenir de ces divers composés au sucre générateur.

3. Sous l'influence d'une température plus élevée, les produits précédents perdent à leur tour les éléments de l'eau et donnent naissance à des matières noires et insolubles, et à divers gaz et composés volatils (*voir* p. 233); la plupart de ces composés sont formés dans des proportions différentes de celles des sucres, ce qui ne permet plus au résidu fixe d'être repré-

senté dans sa composition par du carbone uni aux éléments de l'eau. Cependant le produit final de cette destruction, soumis à une température aussi élevée que possible, est du carbone pur.

4. L'amidon, exposé à l'action de la chaleur, fournit des produits déshydratés du même ordre que ceux qui dérivent des sucres; ils s'en distinguent pourtant par quelques propriétés essentielles. Voici l'indication de ces résultats distinctifs.

L'amidon éprouve d'abord un changement isomérique et se transforme en dextrine, $C^{12}H^{10}O^{10}$, puis il perd les éléments de l'eau, et vers 210 degrés devient de la pyrodextrine, $C^{48}H^{37}O^{37}$ (1) :

$$\underbrace{4\,C^{12}H^{10}O^{10}}_{\text{Dextrine.}} - 3\,HO = 4\,C^{12}H^{9}O^{9},\ HO = \underbrace{C^{48}H^{37}O^{37}}_{\text{Pyrodextrine.}}.$$

La pyrodextrine est une matière solide, brune, cassante, insoluble dans l'alcool ordinaire et dans l'éther, très-soluble dans l'eau. Sa dissolution est visqueuse et colorée d'une teinte sépia fort intense. Elle est plus stable que les dérivés des sucres, et résiste à une température de 210 degrés et à l'influence momentanée des acides dilués. Si ces derniers sont concentrés, elle devient insoluble. Elle réduit le tartrate cupropotassique et est précipitée par la baryte et par l'acétate de plomb ammoniacal, en formant les composés suivants :

$$C^{48}H^{36}O^{36},\ 2BaO,$$
$$C^{48}H^{36}O^{36},\ PbO.$$

On ne revient de la pyrodextrine, ni à un sucre ni à la dextrine.

§ 4.

On a dit comment les sucres, étant soumis à l'influence des acides énergiques à la température de 100 degrés, ou même à la température ordinaire, se déshydratent et se transforment au bout d'un certain temps en des composés nouveaux, les uns solubles, les autres insolubles. Les premiers produits de cette

(1) Gélis, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 388; 1858.

déshydratation sont de nature acide; les derniers sont des corps bruns et humoïdes. Tous ces corps sont peu stables, et il est souvent difficile de définir avec précision leur formule, leur fonction chimique et leurs réactions spécifiques. Ce qu'il faudrait savoir d'abord, ce serait si les divers sucres fournissent, dans ces conditions, les mêmes dérivés, ou bien s'ils fournissent des séries de dérivés distincts ou isomériques. C'est là un point qu'on pourrait sans doute éclaircir en opérant comparativement avec le sucre de canne ou la glucose ordinaire d'une part, avec la lactose d'autre part, et en cherchant si les dérivés de ce dernier sucre ont la propriété de fournir de l'acide mucique, à l'exclusion des dérivés des deux premiers principes. Quoi qu'il en soit, et sans entrer dans des développements qui ne pourraient être que conjecturaux, on va résumer les faits les mieux connus; ils sont relatifs aux composés dérivés du sucre de canne (1) :

1°. Sous l'influence d'une ébullition modérément prolongée avec l'acide sulfurique dilué, le sucre de canne fournit de l'acide glucique . . . . $C^{24}H^{18}O^{18}$

$$\underset{\text{Saccharose.}}{C^{24}H^{22}O^{22}} - 2H^2O^2 = \underset{\text{Acide glucique.}}{C^{24}H^{18}O^{18}}.$$

C'est un acide incristallisable, incolore, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, doué d'affinités nettement caractérisées.

Chauffé au-dessus de 100 degrés, il brunit et se décompose. Il fournit deux sels de chaux, un sel neutre... $C^{24}H^{15}Ca^3O^{18}$ et un sel acide.

2°. L'acide glucique, bouilli pendant longtemps avec l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique dilué, brunit et se change en acide apoglucique . . . . $C^{24}H^{13}O^{13}$ (?)

$$\underset{\text{Acide glucique.}}{C^{24}H^{18}O^{18}} - 5HO = \underset{\text{Acide apoglucique.}}{C^{24}H^{13}O^{13}}.$$

Ce dernier est un acide brun, soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Le noir animal l'enlève

(1) *Voir* les travaux de MM. Peligot, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVII, p. 154; 1834; — Mulder, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXXVI, p. 243; 1840; — Malaguti, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LIX, p. 407; 1835; etc.

stables que leurs générateurs, parce qu'elles sont moins oxygénées, et parfois même tout à fait exemptes d'oxygène. Cette circonstance assure leur production dans des conditions extrêmement variées. Mais souvent il arrive qu'à cette simplicité plus grande dans la composition répond une augmentation dans le nombre d'équivalents du carbone. Et ce sont là les phénomènes dont on tire parti. En effet, les nouvelles substances étant obtenues, il devient plus facile de redescendre, par voie d'oxydation et de décomposition, jusqu'aux composés originaires, puisqu'ils renferment un nombre d'équivalents de carbone inférieur à celui de leurs dérivés.

C'est ce genre de solution qui a été appliqué dans le Livre Ier à la synthèse totale des carbures d'hydrogène, sur laquelle repose consécutivement celle des alcools et de leurs nombreux dérivés.

Quelle que soit la marche suivie dans les recherches synthétiques, la nature des agents propres à atteindre les divers résultats est indiquée par les décompositions mêmes; car, *pour accomplir la synthèse d'un corps* au moyen des produits de sa décomposition, *il suffit de renverser le jeu des forces que l'analyse a mises en évidence.* On y réussit fréquemment en replaçant les corps produits par l'analyse dans les conditions les plus voisines de celles où la décomposition s'est opérée, afin de se mettre dans les circonstances les plus rapprochées de celles où peut exister le corps dont on veut opérer la synthèse. On élimine seulement celles qui déterminent d'une manière nécessaire la décomposition de la substance cherchée. Puis on fait varier successivement, ou à la fois, les autres conditions de proportions relatives, de température, de temps, etc., et l'on réussit ainsi très-souvent à opérer la synthèse poursuivie. Il est facile de reconnaître l'application de ces principes dans la formation des corps gras neutres et dans celle de l'alcool.

Dans tous les cas, si l'analyse a été suffisamment profonde, la synthèse est possible, et l'impuissance de nos efforts actuels atteste surtout le défaut de nos connaissances analytiques. Mais les tentatives, même infructueuses, si elles sont dirigées par des méthodes convenables, conduisent à reconnaître en quoi l'analyse a été incomplète et dans quelle direction on doit la poursuivre de nouveau.

distingueront-ils de ceux de la glucose ordinaire par leur aptitude à fournir de l'acide mucique.

Dans aucun cas, on n'a cherché à remonter jusqu'aux sucres primitifs, en partant des dérivés obtenus sous l'influence des alcalis.

Quelles que soient les difficultés que présente l'étude de toutes ces substances formées aux dépens des sucres sous l'influence des acides ou sous celle des alcalis, elle est cependant d'une haute importance, en raison de son application à un grand nombre de substances naturelles.

En effet, l'acide ulmique, ou plutôt un acide analogue, existe dans la végétation; il se forme spontanément par suite d'une maladie des ormes et de quelques autres arbres (1).

Le terreau et les engrais naturels sont constitués par des principes du même ordre que l'on a désignés sous les noms d'acides crénique, apocrénique, fumique, etc., et qui paraissent jouer un grand rôle dans les phénomènes de la végétation. Quelques-uns sont azotés et comparables aux amides.

L'étude des dérivés des sucres conduira à définir tous ces principes naturels et permettra sans doute de les reproduire artificiellement. Peut-être même la synthèse totale des matières sucrées, remontant comme toujours des produits transformés aux produits primitifs, devra-t-elle prendre son point d'appui sur ces mêmes corps humoïdes. Les ressources qu'elles peuvent fournir à cet égard paraissent d'autant plus étendues, que l'origine de ce groupe de matières se rattache à des sources plus variées que les sucres eux-mêmes. En effet, l'action des acides concentrés, et notamment celle de l'acide sulfurique, sur presque toutes les substances organiques, produit des substances humoïdes.

§ 6.

Non-seulement les sucres peuvent être déshydratés, mais leurs combinaisons avec les acides, avec les alcools, avec les aldéhydes, etc., peuvent fournir des dérivés analogues à ceux

(1) *Voir* BRACONNOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XII, p. 190; 1819.

des sucres eux-mêmes. Il suffit, pour obtenir cet effet, d'enlever à ces dérivés les éléments de l'eau, sans les dédoubler, conformément aux généralités développées à l'occasion de la glycérine.

On citera seulement trois exemples d'une semblable déshydratation des saccharides :

1°. La phlorizine ou glucose phlorogluciphlorétique, $C^{42}H^{24}O^{20}$, chauffée au-dessus de 200 degrés, perd 4 équivalents d'eau et se change en rufine, $C^{42}H^{20}O^{16}$, c'est-à-dire en une substance analogue à l'acide caramélique et qui dérive peut-être en réalité de ce générateur.

2°. L'acide tannique, traité par l'acide sulfurique, commence par se déshydrater, en devenant de l'acide mélangallique.

3°. Le ligneux, soumis à l'action du même acide, fournit un acide brun qui renferme les éléments de l'acide sulfurique et ceux d'un principe humoïde (1).

Une étude ultérieure multipliera sans doute le nombre des composés de cet ordre.

On n'a point cherché à revenir des principes ainsi déshydratés à leurs générateurs.

SECTION X.

DÉRIVÉS DES SUCRES PAR OXYDATION, RÉDUCTION, ETC.

---

§ 1.

Oxydation.

1. Le tableau général des dérivés fournis par l'oxydation des sucres pourrait être tracé à priori, en se fondant sur les mêmes analogies qui permettent de développer celui des dérivés glycériques correspondants : mais la plupart des corps qui seraient ainsi signalés sont encore inconnus. En attendant qu'une étude approfondie, poursuivie avec la délicatesse convenable à des

(1) MARCHAND, cité dans le Rapport annuel présenté par Berzelius en 184?, traduction française, p. 351.

substances aussi peu stables permette de préciser la valeur de ces prévisions générales, on croit devoir se borner à signaler les corps qui ont été réellement obtenus.

L'oxydation des sucres donne naissance à des produits divers qui appartiennent à deux catégories : dans les uns la proportion équivalente de carbone est la même que dans les corps générateurs; l'hydrogène et l'oxygène changent seuls.

Dans les autres le nombre d'équivalents de carbone est inférieur à celui que renferment les formules des sucres.

2. La première catégorie comprend deux acides isomères, savoir : l'acide saccharique, $C^{12}H^{10}O^{16}$, produit par l'oxydation de la plupart des sucres, et l'acide mucique, $C^{12}H^{10}O^{16}$, formé par l'oxydation des gommes, de la mélitose, de la lactose, de la dulcite, etc. On observera que la diversité de ces deux acides est liée avec celle des principes sucrés générateurs.

Remarquons encore que l'acide citrique, $C^{12}H^{8}O^{14}$, ne diffère des deux acides précédents que par les éléments de l'eau; il pourra sans doute être obtenu également en oxydant les sucres dans des conditions convenables.

Quelques-uns des acides bruns formés dans la réaction des alcalis sur les glucoses, sont aussi des produits d'oxydation et conservent peut-être également dans leur formule la même proportion de carbone que leurs générateurs. Mais ces acides ont été peu étudiés. On ne sait pas s'ils diffèrent suivant la nature des sucres qui les ont fournis, si par exemple les dérivés de la galactose conservent la propriété de fournir de l'acide mucique.

Aucun des acides précédents ne se prête jusqu'ici à la reproduction des sucres générateurs.

3. Parmi les acides plus simples obtenus par l'oxydation des sucres, on citera :

l'acide tartrique .... $C^{8}H^{6}O^{12}$
l'acide succinique .... $C^{8}H^{6}O^{8}$
l'acide formique .... $C^{2}H^{2}O^{4}$
et l'acide oxalique .... $C^{4}H^{2}O^{8}$

L'acide malique .... $C^{8}H^{6}O^{10}$
pourra sans doute également être formé avec les sucres.

Aucun des acides précédents ne régénère les sucres dont il dérive.

4. Tous les composés qui viennent d'être signalés sont acides. On conçoit également l'existence de dérivés analogues aux aldéhydes; mais jusqu'à présent ils sont entièrement inconnus.

§ 2.

Réduction.

On ne donnera point le tableau général des dérivés des sucres que l'on pourrait obtenir par voie de réduction, parce que les composés réellement connus sont encore trop peu nombreux.

Parmi ces derniers on citera :

1°. La mannite........................... $C^{12}H^{14}O^{12}$
et la glycérine.............................. $2C^{6}H^{8}O^{6}$
toutes deux formées par fermentation.

A leur production répond une réaction synthétique réciproque; car ces deux corps peuvent à leur tour, par voie de fermentation, reproduire un sucre véritable.

2°. Plusieurs des acides bruns formés dans la réaction des alcalis sur les glucoses.

3°. Les corps suivants, obtenus par voie de fermentation :

L'acide butyrique....................... $C^{8}H^{8}O^{4}$
l'acide valérique........................ $C^{10}H^{10}O^{4}$
plusieurs autres acides..................... $C^{2n}H^{2n}O^{4}$
enfin l'alcool ordinaire..................... $C^{4}H^{6}O^{2}$
et plusieurs alcools......................... $C^{2n}H^{2n+2}O^{2}$

4°. Divers principes produits par l'action d'une haute température agissant seule, ou avec le concours des alcalis, savoir :

L'acide propionique....................... $C^{6}H^{6}O^{4}$
l'acétone................................. $C^{6}H^{6}O^{2}$
l'aldéhyde................................ $C^{4}H^{4}O^{2}$
le gaz des marais......................... $C^{2}H^{4}$
et les carbures d'hydrogène................. $C^{2n}H^{2n}$

La formation de ces divers composés, carbures, alcools et acides, établit de nombreuses relations analytiques entre les sucres et les matières volatiles qui ont été étudiées dans le premier volume. Mais jusqu'à présent aucun d'entre eux n'a régénéré les sucres primitifs.

LIVRE IV.

DES MÉTHODES.

LIVRE IV.

DES MÉTHODES.

§ 1.

Le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote s'unissent les uns avec les autres suivant une infinité de rapports, sans autre règle nécessaire que celle des équivalents. Aussi, dans certaines limites de poids fort étendues, tous les composés entre ces quatre éléments doivent-ils être regardés comme possibles. Mais la conception de cette possibilité ne conduit pas à la formation expérimentale de l'un quelconque de ces composés, alors même que l'existence d'un tel corps est constatée par l'étude des substances naturelles. C'est là précisément ce qui établit une ligne de démarcation si tranchée entre les synthèses de la chimie minérale et les synthèses de la chimie organique.

En chimie minérale, les combinaisons des éléments correspondent en général à un petit nombre d'états d'équilibre très-stables, faciles à découvrir par des tâtonnements peu nombreux et tracés à l'avance; aussi la connaissance de la composition centésimale d'une substance suffit-elle presque toujours pour permettre d'en effectuer la synthèse. Si les corps ne manifestent point tout d'abord leur affinité réciproque, on en active le jeu par l'élévation de la température; dans les cas les plus généraux et les plus importants, cette élévation de température peut être poussée extrêmement loin, sans avoir d'autre effet que d'exalter les affinités et de rendre les combinaisons plus faciles.

Mais la chimie organique opère dans des conditions bien plus limitées, quoique son objet soit infiniment plus étendu.

En effet, le carbone, l'hydrogène et l'azote ne s'unissent

point directement, et leurs combinaisons ne peuvent exister que dans un intervalle de température extrêmement restreint. Dès le rouge sombre, il ne subsiste plus qu'un très-petit nombre de substances organiques fort simples dans leur composition, par exemple, certains carbures d'hydrogène. Bien plus, même à 300 degrés, la plupart des matières dont la formule est tant soit peu compliquée commencent à se résoudre en matières plus simples; les principes sucrés sont détruits avant 200 degrés, parfois même au-dessous de 100 degrés, et les principes analogues à l'albumine sont encore plus altérables. Des limites de stabilité aussi étroites imposent à la synthèse un obstacle d'autant plus grand, que les affinités des matières organiques sont elles-mêmes moins caractérisées.

Ce n'est pas tout : on trouve ici des obstacles nouveaux, presque inconnus en chimie minérale. Une même composition centésimale répond presque toujours à plusieurs principes organiques. C'est pourquoi, lors même que l'on a réussi à associer leurs éléments suivant les proportions voulues, le produit n'a souvent aucun rapport avec le composé cherché : il en diffère, soit par son équivalent, soit par ses métamorphoses, soit par sa fonction chimique, soit enfin par ses propriétés physiques. Ces difficultés sont de telle nature, qu'elles influent jusque sur la certitude des résultats. En effet, si l'on n'avait recours à de nouvelles méthodes de vérification, il pourrait arriver qu'un principe naturel étant obtenu par hasard, on demeurât impuissant à démontrer l'identité de la matière artificielle avec la matière naturelle. Au contraire, si l'on se bornait aux indices qui suffisent d'ordinaire en chimie minérale, on serait bien souvent exposé à admettre comme véritables une multitude de formations dénuées de toute espèce de réalité. L'histoire de la science est remplie de semblables erreurs. Pour en donner une idée, il suffit de rappeler quelles substances ont été désignées, il y a cinquante ans, sous le nom de tannin artificiel, de camphre artificiel, d'acide malique artificiel, etc.

Les développements qui précèdent mettent en évidence la nécessité de méthodes générales destinées à composer graduellement les matières organiques suivant des lois déterminées. Chaque formation particulière doit être envisagée comme

un problème à la solution duquel on tente de parvenir par une application convenable de ces méthodes systématiquement enchaînées. En un mot, toutes les fois qu'un problème de ce genre est posé, il suffit de rechercher, dans les cadres réguliers que les lois générales embrassent, la série des métamorphoses qu'il faut effectuer pour parvenir au but, en partant soit des éléments, soit au moins de composés plus simples que celui que l'on cherche à obtenir. En général, le but peut être atteint en suivant plusieurs marches différentes et dont le choix dépend de la sagacité individuelle.

§ 2.

Cette diversité même oblige à préciser le sens général que l'on attache ici au mot *synthèse*. Ce mot désigne la formation d'une matière organique au moyen des corps élémentaires : carbone, hydrogène, oxygène, azote, etc.; on l'applique aussi à la formation d'un composé organique au moyen d'autres corps déjà composés, mais plus simples que le principe auquel ils donnent naissance.

D'après ces explications, on envisage donc la synthèse comme représentant la relation fondamentale qui existe entre les corps que l'on prend pour points de départ et ceux que l'on se propose de former. Le système des intermédiaires que l'on traverse avant d'y parvenir peut changer au gré de l'expérimentateur, et cela d'autant plus aisément, que la plupart des métamorphoses reposent sur l'emploi des méthodes indirectes. Mais ce qui caractérise essentiellement une formation synthétique, c'est son produit final : il doit être plus compliqué que les corps dont on est parti pour le former.

Le cas le plus simple est celui où il est représenté par leur somme, comme il arrive dans la synthèse de l'acide formique au moyen de l'oxyde de carbone et des éléments de l'eau; ou bien encore dans la synthèse de l'alcool au moyen du gaz oléfiant et des éléments de l'eau.

On opère également une synthèse, toutes les fois que le produit définitif renferme dans sa formule un nombre d'équivalents de carbone supérieur au nombre d'équivalents du même élément contenu dans la formule de chacun des corps généra-

teurs. Ainsi, par exemple, la formation des corps gras neutres au moyen de la glycérine et des acides gras est une synthèse, parce que l'équivalent de la stéarine, de l'oléine, de la butyrine, etc., est plus élevé que celui des acides stéarique, margarique, oléique, butyrique, et de la glycérine, envisagés isolément.

A plus forte raison, doit-on regarder comme une synthèse toute formation des matières organiques au moyen des corps élémentaires qui les constituent, et particulièrement celle des carbures d'hydrogène. Quels que puissent être les intermédiaires mis en jeu, pourvu que l'expérience parte des éléments eux-mêmes, et qu'elle aboutisse à quelqu'une de leurs combinaisons, on opère une synthèse, et même la plus essentielle au point de vue de ses résultats; car elle devient le fondement de toutes les autres formations.

§ 3.

On vient de montrer comment on est conduit à décomposer le problème général de la synthèse en un certain nombre de problèmes plus déterminés et plus voisins des solutions que l'on poursuit. C'est de l'étude analytique des principes organiques que l'on tire cette subdivision.

En effet, on a vu que cette étude conduit à les partager en séries générales, dont chaque terme répond à une formule et à une fonction définie. On obtient par là comme un vaste tableau, dont les compartiments comprennent, ou comprendront un jour, tous les composés organiques possibles, avec l'indication de leurs propriétés, de leurs relations générales et de leurs méthodes de formation.

Ces points étant établis, le problème devient plus accessible; car tout composé que l'on se propose de former peut être regardé comme un cas particulier compris dans des relations générales et connues à l'avance. Si ce composé existe déjà dans la nature, c'est par l'examen de ses propriétés et de ses métamorphoses que l'on assigne la place qu'il doit occuper dans l'ensemble, aussi bien que les procédés à l'aide desquels on peut chercher à l'obtenir, en partant de composés plus simples, ou même des éléments.

Cet examen comprend d'abord la détermination de la composition centésimale, celle de l'équivalent et celle de la formule; ce sont là des sujets trop connus pour qu'il soit nécessaire d'entrer ici dans aucun détail qui les concerne.

Puis vient la fonction chimique : le composé naturel est-il un acide? un alcali? un sel? un alcool? un aldéhyde? un carbure d'hydrogène? un composé complexe formé par l'union de plusieurs des principes précédents? ou bien ne rentre-t-il dans aucune des catégories générales connues jusqu'à présent? Ce sont encore là des questions qu'il sera possible de trancher, en se rapportant aux développements donnés dans les trois premiers Livres.

La connaissance de la formule d'un corps et celle de sa fonction assignent au problème synthétique ses premières limites. S'il n'est point encore déterminé, du moins il n'est plus susceptible que d'un nombre fini de solutions que l'on peut même énumérer, sous la seule condition de connaître toutes les séries générales des composés organiques parmi lesquels la substance dont il s'agit doit se trouver comprise. Dans le cas où l'équivalent est peu élevé, ce nombre est assez limité pour que l'on puisse essayer successivement toutes les solutions et parvenir, sans autre recherche, à la formation poursuivie : c'est ce dont la synthèse de la taurine a fourni une application (t. I, p. 382).

Mais en général le nombre des solutions possibles d'un semblable problème est trop considérable. Il y a plus : dès qu'un principe naturel possède un équivalent tant soit peu élevé, l'ensemble des séries générales qui peuvent le renfermer n'est même pas connu avec une certitude suffisante. Pour limiter davantage le champ des recherches, ce sont ces séries générales qu'il s'agit de déterminer par une étude analytique plus approfondie. Elle est d'autant plus nécessaire, que les rapprochements fondés uniquement sur des formules laissent souvent subsister quelque incertitude, surtout quand il s'agit de substances à équivalent extrêmement élevé; la moindre variation dans les nombres des analyses suffit pour changer les formules et pour faire évanouir tous les rapprochements. Telle est notamment l'une des causes qui entravent les recherches synthétiques relatives à la quinine et aux alcalis naturels.

C'est pourquoi les métamorphoses sont indispensables pour donner aux déductions une base plus solide. Leur examen se présente ici sous un jour tout nouveau, puisqu'elles deviennent un instrument indispensable dans les recherches synthétiques. Cet objet précise leur direction et montre en même temps les causes de l'état d'imperfection dans laquelle la science est demeurée jusqu'à présent. En effet, dans la plupart des cas, les études analytiques ont été extrêmement incomplètes, faute d'objet défini et de marche certaine. Elles ont abouti surtout à de certaines transformations, prises à peu près au hasard, provoquées par des agents violents et destructeurs et dirigées principalement dans le but d'obtenir des résultats aisés à constater, des corps nouveaux d'une préparation facile ou élégante. Tout au plus les a-t-on regardées comme destinées à déterminer avec certitude la formule véritable des corps examinés. Aujourd'hui il s'agit de poursuivre ces études et de les coordonner systématiquement, en vue des formations synthétiques qui sont le but définitif de la science et le seul gage assuré de son exactitude.

La recherche et l'examen des substances diverses qui résultent des décompositions successives d'un principe déterminé, l'étude des liens qu'elles présentent entre elles et vis-à-vis du composé primitif, constituent l'analyse de la constitution de ce composé; ils l'établissent par des inductions probables, mais sans avoir la vertu de la démontrer; car ce privilége n'appartient qu'à la synthèse. Dans tous les cas, cette analyse est d'autant plus exacte et elle conduit d'autant plus sûrement à la synthèse, qu'elle comprend des substances plus voisines des corps primitifs et obtenues dans des conditions plus délicates et plus multipliées.

Pour l'établir, on étudie principalement la décomposition du principe naturel par la chaleur; l'influence qu'il éprouve de la part des agents d'hydratation et de déshydratation; ses combinaisons directes ou indirectes et ses dédoublements; ses décompositions par les agents d'oxydation et de réduction; enfin les altérations qu'il éprouve par l'action des divers corps simples, tels que le chlore, le brome, le soufre, le phosphore, les métaux, etc.

En examinant chacune des décompositions, on détermine

avec soin les conditions limites dans lesquelles elle peut s'accomplir au point de vue du temps, de la température, de la proportion des agents employés, etc. Ces conditions limites étant connues, il devient plus facile de suivre la réaction pas à pas dans chacune de ses phases successives. Or c'est l'étude des premières transformations qui donne la clef des transformations suivantes et dont la connaissance est surtout essentielle dans toute recherche de synthèse.

En opérant ainsi, on obtient des composés nouveaux, généralement plus simples que la substance dont ils dérivent. On dirige l'étude de ces dérivés, de façon à comparer entre eux les produits des diverses réactions opérées sur le principe primitif et à chercher quels liens existent entre ces produits, s'ils se correspondent deux à deux dans les diverses réactions, et si chacun des produits de l'une peut être formé analytiquement au moyen des produits des autres réactions. Ces rapprochements sont extrêmement féconds.

Les produits des décompositions même les plus éloignées offrent encore un certain intérêt; car ils comprennent un petit nombre de composés simples et stables, propres à caractériser la série générale à laquelle appartient le principe primitif. C'est ainsi que les composés cyaniques, dans leur destruction, fournissent presque toujours des corps du même groupe; les alcools et les acides homologues, $C^{2n}H^{2n}O^4$, fournissent des acides et des dérivés compris dans les mêmes groupes généraux que les corps primitifs, etc.

Telle est la marche qui peut être suivie dans l'étude analytique d'un principe défini. Pour en montrer toute l'efficacité, il suffira de dire que c'est ainsi que l'analyse a révélé la constitution réelle des corps gras neutres. Après les avoir décomposés d'abord par des agents violents et propres à produire une destruction profonde, tels que la chaleur rouge, la distillation sèche, l'oxydation à l'aide de l'hydrate de potasse et de l'acide nitrique, etc., on a eu recours à des agents plus doux opérant a une température plus basse, tels que les alcalis étendus d'eau et l'eau elle-même. Toutes les destructions compliquées, opérées aux dépens des corps gras neutres sous l'influence de la chaleur ou des agents d'oxydation, peuvent d'ailleurs s'expliquer avec netteté par l'action séparée de ces divers agents sur

les deux principes, acide et glycérine, que l'on réussit à obtenir dans des conditions plus délicates.

Voilà comment l'analyse conduit à regarder les corps gras neutres comme formés probablement par l'union de la glycérine avec les acides gras. Et il suffit de renverser les phénomènes de l'analyse pour opérer cette combinaison, et pour réaliser la synthèse des corps gras neutres.

§ 4.

Toute synthèse peut se ramener à une déduction analogue, au moins sous le rapport des recherches préalables qui doivent lui servir de point de départ. Dans presque tous les cas, c'est une conséquence naturelle et nécessaire des études analytiques et des liens établis entre un corps et les dérivés auxquels il donne naissance sous l'influence des réactifs.

Le principe de la synthèse consiste dans le renversement des réactions analytiques. Toutes les fois qu'un corps se transforme par oxydation, par réduction ou autrement, toutes les fois qu'il se décompose en deux autres corps ou dans un plus grand nombre, on doit chercher à réaliser la métamorphose réciproque, c'est-à-dire à réduire le principe oxydé, à oxyder la substance réduite, à recombiner les produits de décomposition, de façon à régénérer le composé primitif.

Les synthèses que l'on réalise ainsi ne sont point toujours des synthèses totales. Pour qu'il en soit ainsi, il est nécessaire de partir des éléments de chaque substance organique, à savoir du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, etc., ou tout au moins, de prendre pour origine des formations un corps qui puisse être formé lui-même avec certitude avec ces éléments. Dans les cas où cette condition n'est pas remplie, les résultats n'en présentent pas moins un caractère synthétique ; mais, pour être poussés jusqu'au bout, ils réclament des recherches nouvelles.

En général, le premier travail, et le plus simple, consiste à revenir au principe primitif, en partant de ceux de ses dérivés qui renferment la même proportion de carbone. Ainsi, par exemple, l'alcool oxydé ayant fourni successivement l'alde-

hyde et l'acide acétique, on peut se proposer de revenir de l'acide acétique ou de l'aldéhyde à l'alcool.

Si la proportion du carbone n'est pas conservée dans les dérivés, la synthèse devient plus difficile : elle exige alors une discussion approfondie de la réaction, destinée à la rapporter à deux ou trois corps équivalents à la substance primitive, et dans lesquels on peut la regarder comme scindée au moment de la décomposition.

Deux cas peuvent se présenter ici : tantôt les composés nouveaux sont tels, que le corps primitif puisse être représenté par la somme de leurs éléments, accrue ou diminuée des éléments de l'eau ; tantôt ces composés nouveaux ont en outre gagné ou perdu de l'oxygène ou de l'hydrogène.

Dans le premier cas, on s'efforce de recombiner les produits de la décomposition. La synthèse de l'alcool, celle des éthers, celle des corps gras neutres, etc., appartiennent à cet ordre de phénomènes.

Dans le second cas, on décompose la réaction en deux parties, savoir : un phénomène de dédoublement ; puis un phénomène de réduction ou d'oxydation, exercé sans perte de carbone.

On rentre ainsi dans les problèmes précédents, et l'on voit comment la synthèse totale du corps primitif se trouve ramenée à celle des dérivés plus simples. Si ces derniers n'ont pas encore été formés de toutes pièces, on les soumet à une étude analytique semblable, suivie d'une recherche synthétique analogue, et l'on poursuit la construction de cette échelle alternative, d'un côté, jusqu'à ce que l'on soit descendu aux éléments, et de l'autre côté, jusqu'à ce que l'on soit remonté au composé naturel.

Toutes ces métamorphoses synthétiques doivent d'ailleurs s'effectuer pas à pas, en parcourant par degrés aussi resserrés que possible la route inverse des décompositions.

Au lieu de recourir à cette marche lente et régulière, et de procéder graduellement, on peut chercher à remonter l'échelle analytique d'un seul coup, en profitant des phénomènes de réduction et de complication moléculaire qui se produisent dans certaines réactions, et particulièrement dans la distillation sèche. Dans ces conditions, on forme des matières plus

stables que leurs générateurs, parce qu'elles sont moins oxygénées, et parfois même tout à fait exemptes d'oxygène. Cette circonstance assure leur production dans des conditions extrêmement variées. Mais souvent il arrive qu'à cette simplicité plus grande dans la composition répond une augmentation dans le nombre d'équivalents du carbone. Et ce sont là les phénomènes dont on tire parti. En effet, les nouvelles substances étant obtenues, il devient plus facile de redescendre, par voie d'oxydation et de décomposition, jusqu'aux composés originaires, puisqu'ils renferment un nombre d'équivalents de carbone inférieur à celui de leurs dérivés.

C'est ce genre de solution qui a été appliqué dans le Livre I[er] à la synthèse totale des carbures d'hydrogène, sur laquelle repose consécutivement celle des alcools et de leurs nombreux dérivés.

Quelle que soit la marche suivie dans les recherches synthétiques, la nature des agents propres à atteindre les divers résultats est indiquée par les décompositions mêmes; car, *pour accomplir la synthèse d'un corps* au moyen des produits de sa décomposition, *il suffit de renverser le jeu des forces que l'analyse a mises en évidence.* On y réussit fréquemment en replaçant les corps produits par l'analyse dans les conditions les plus voisines de celles où la décomposition s'est opérée, afin de se mettre dans les circonstances les plus rapprochées de celles où peut exister le corps dont on veut opérer la synthèse. On élimine seulement celles qui déterminent d'une manière nécessaire la décomposition de la substance cherchée. Puis on fait varier successivement, ou à la fois, les autres conditions de proportions relatives, de température, de temps, etc., et l'on réussit ainsi très-souvent à opérer la synthèse poursuivie. Il est facile de reconnaître l'application de ces principes dans la formation des corps gras neutres et dans celle de l'alcool.

Dans tous les cas, si l'analyse a été suffisamment profonde, la synthèse est possible, et l'impuissance de nos efforts actuels atteste surtout le défaut de nos connaissances analytiques. Mais les tentatives, même infructueuses, si elles sont dirigées par des méthodes convenables, conduisent à reconnaître en quoi l'analyse a été incomplète et dans quelle direction on doit la poursuivre de nouveau.

§ 5.

Avant d'aller plus loin, il est nécessaire de dire quelques mots de l'une des plus grandes difficultés que l'on puisse rencontrer dans les problèmes de synthèse : on veut parler de l'isomérie.

Un grand nombre de composés organiques peuvent être représentés par une même composition centésimale, un même équivalent et une même formule. Parfois ces composés, soumis à l'action des mêmes réactifs, se décomposent dans des sens tout à fait distincts. On est alors fondé à les rapporter à des générateurs différents, et leur synthèse n'offre aucune difficulté particulière. Mais il arrive souvent que des corps distincts par quelques-unes de leurs propriétés, mais identiques par leur formule, développent sous l'influence des réactifs ordinaires les mêmes produits de décomposition. Il faut alors recourir à des considérations beaucoup plus délicates et sur lesquelles la nature de nos connaissances est encore extrêmement imparfaite. Cependant, lorsqu'on approfondit l'étude des composés isomériques dont il s'agit, on arrive à reconnaître que la différence de leur constitution se révèle encore par quelque diversité dans la nature ou dans le mode des dédoublements.

Les applications les plus importantes de ce dernier ordre de considérations se trouvent dans l'étude des essences, des principes sucrés et de leurs dérivés. Tous ces corps se manifestent sous une grande variété d'états moléculaires distincts, tout en possédant une même composition, une même formule, une fonction pareille, et des métamorphoses à peu près identiques.

Les problèmes relatifs à ces groupes de composés isomériques doivent être traités avec une délicatesse toute particulière. Ainsi, par exemple, la formation du camphre, $C^{20}H^{16}O^2$, et celle du camphre de Bornéo, $C^{20}H^{18}O^2$, au moyen du carbure $C^{20}H^{16}$, quoique faciles en apparence, à en juger par les formules, ne peuvent cependant être abordées que par des considérations fondées sur l'isomérie. Les réactions simples,

que l'on déduirait des analogies ordinaires, conduisent soit à détruire, soit à modifier moléculairement le carbure d'hydrogène ou ses dérivés.

L'étude de ces états moléculaires et des conditions propres à les produire ou à les modifier, est le fondement nécessaire de presque toutes les recherches nouvelles qui pourront être entreprises sur les matières sucrées et sur les principes azotés de nature animale. C'est assez dire quelle importance présente cette étude et à quel point les progrès ultérieurs de la chimie physiologique lui sont subordonnés.

§ 6.

En se fondant sur les idées qui viennent d'être développées, on peut reconnaître clairement, dans la plupart des cas, quels sont les faits dont le rapprochement fournit les inductions destinées à guider les recherches synthétiques, et il est permis de tracer dès à présent les directions générales qu'il est nécessaire d'observer dans de semblables investigations.

En effet, l'histoire des synthèses déjà réalisées peut être résumée à l'aide d'un certain nombre de méthodes développées dans le courant de cet ouvrage, mais éparses çà et là et présentées sous la forme d'applications individuelles. On cherchera à les réunir ici et à poser les problèmes généraux, autant que la chose est possible dans l'état actuel de la science. C'est ainsi que le lecteur sera mis complétement à même de juger de la valeur de ces méthodes, de leur étendue, des espérances que l'on peut en attendre dans l'avenir, enfin de leur application à des cas nouveaux, les uns déjà prévus, les autres demeurés jusqu'ici en dehors de nos prévisions.

En résumé, le Chapitre Ier de ce Livre sera consacré à l'étude des réactions que peuvent éprouver les matières organiques.

Dans le Chapitre II, on traitera de certains phénomènes généraux désignés sous le nom d'*actions de contact* et de *fermentations*, lesquels jouent un rôle tout à fait essentiel en chimie organique et semblent présider à la plupart des transformations qui s'opèrent au sein des tissus organisés.

Dans le Chapitre III, on donnera quelques développements relatifs à l'isomérie.

Enfin, on traitera dans le Chapitre IV des preuves de la synthèse et de quelques-unes de ses applications à l'étude des phénomènes physiologiques, principalement en ce qui concerne l'étude de la formation et des métamorphoses des principes organiques dans les êtres vivants.

CHAPITRE PREMIER.

DES RÉACTIONS.

SECTION PREMIÈRE.

DES RÉACTIONS EN GÉNÉRAL.

§ 1.

Les réactions de la chimie organique peuvent être étudiées sous deux points de vue essentiellement distincts, au point de vue de l'effet réalisé et au point de vue du mécanisme. Chacun de ces points de vue donne lieu à des réflexions particulières.

L'effet réalisé est surtout essentiel dans les recherches synthétiques, puisque dans ces recherches il s'agit de former une substance déterminée d'avance. Que l'on connaisse ou non la nature intime des actions réciproques qui interviennent dans cette formation, peu importe dans chaque cas particulier, pourvu que le but soit atteint par des procédés réguliers et dont on sache reproduire à volonté les résultats.

En général, presque tous les procédés qui sont applicables aux composés organiques peuvent être ramenés aux mêmes principes que ceux de la chimie minérale; car dans les deux cas on a recours à des phénomènes du même genre, que l'on produit sous l'influence des mêmes agents. Seulement la mobilité des matières organiques imprime à toutes leurs métamorphoses un caractère plus délicat et, si l'on peut s'exprimer ainsi, plus raffiné.

En effet, chacune des réactions empruntées à la chimie minérale se développe en chimie organique avec une extrême variété dans la succession et dans l'intensité des phénomènes. Le composé organique se transformant par degrés, en passant

par des états définis de plus en plus éloignés de l'état primitif et variables suivant la nature des agents employés, cette diversité fournit des ressources presque infinies dans la reproduction artificielle des composés naturels.

Cependant, quelle que soit cette variété, les résultats principaux des réactions se réduisent sous un petit nombre de chefs, qui sont les suivants :

1°. Dédoublement d'un principe organique en deux ou plusieurs composés binaires ou ternaires. C'est le phénomène analytique le plus simple de tous.

2°. Combinaison de deux principes binaires ou ternaires, phénomène synthétique inverse du précédent. C'est lui qui établit définitivement la constitution véritable des principes organiques, que les dédoublements pouvaient seulement faire pressentir.

Ce groupe de réactions comprend la plupart des phénomènes de la synthèse, tels que la formation des alcools, celle des éthers, des corps gras neutres, des amides, etc. Il embrasse presque tous les cas dans lesquels les matières transformées conservent un lien étroit avec les matières primitives, et sont aptes à les régénérer.

3°. Élimination de quelqu'un des corps simples contenus dans un principe organique, tel que l'oxygène, l'hydrogène, le chlore, l'azote, le soufre, les métaux, etc.

4°. Combinaison d'un principe organique avec les divers corps simples, tantôt intégralement, tantôt avec séparation de certains composés binaires. Ce groupe de réactions est réciproque avec le précédent; il comprend la fixation de l'oxygène, celle de l'hydrogène, celle du chlore et des éléments halogènes, celle de l'azote, du phosphore, du soufre, des métaux, etc. Tantôt on produit ainsi, par voie artificielle, certains principes naturels; tantôt on donne naissance à des composés qui jouent, dans la synthèse, le rôle d'intermédiaires. Sous ce rapport, la fixation de l'hydrogène est surtout importante.

5°. Décompositions compliquées qui ne rentrent d'une manière simple dans aucune des catégories précédentes.

Ces derniers phénomènes s'observent à titre secondaire dans presque toutes les réactions chimiques; ils jouent également un rôle essentiel dans la synthèse; car, dans de telles destruc-

tions, à côté des produits principaux, généralement plus simples que les substances décomposées, on voit prendre naissance des produits secondaires souvent beaucoup plus compliqués. L'interprétation de ces faits se rattache à certaines idées générales que l'on croit utile de signaler, en disant comment on exprime par des formules régulières les métamorphoses de la chimie organique.

§ 2.

Dans les pages qui vont suivre, on représentera les effets de chaque réaction par une équation simple, destinée à servir de type; cette équation caractérise le phénomène sur lequel on veut fixer l'attention. Cependant il ne faudrait pas croire que les réactifs employés agissent toujours dans un sens unique, déterminé et sans former d'autres produits définis que ceux qui sont indiqués par l'équation fondamentale.

En général, il n'en est point ainsi. Tantôt ces produits représentent seulement le résultat définitif, lequel a été précédé par toute une série d'intermédiaires fort essentiels, mais qu'il est souvent difficile de définir avec précision. Tantôt, à côté des substances indiquées dans l'équation principale, se rencontrent divers produits accessoires et très-importants, mais que l'on peut regarder comme formés en vertu de réactions secondaires, simultanées et indépendantes, ou bien consécutives. Ces dernières peuvent d'ailleurs, dans un grand nombre de cas, se combiner entre elles ou avec la réaction principale.

Toutes ces complications sont fort ordinaires, même en chimie minérale, comme le prouve la production si fréquente des sels doubles et la difficulté d'obtenir des précipités purs et formés par un seul composé défini. En chimie organique, elles constituent, pour ainsi dire, la règle. Mais, pour exprimer les phénomènes avec quelque clarté, il est nécessaire de les décomposer, par une sorte de fiction logique, en un certain nombre de réactions que l'on regarde comme entièrement indépendantes les unes des autres et comme représentant le phénomène réel par leur coexistence. C'est ainsi qu'en mécanique on décompose chaque force dans un certain nombre de composantes, pour mieux en définir l'action.

Souvent d'ailleurs, en se plaçant dans des conditions convenables, on parvient à réduire les effets à une seule de ces équations simultanées. Citons un exemple simple et caractéristique : la distillation de l'acide oxalique fournit de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'eau et une petite quantité d'acide formique. On peut représenter cette décomposition par deux équations distinctes : l'une, relative à l'acide carbonique, à l'oxyde de carbone et à l'eau, exprime la décomposition principale :

$$C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^2O^2 + H^2O^2;$$

l'autre, relative à l'acide carbonique et à l'acide formique, exprime la décomposition secondaire :

$$C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^2H^2O^4.$$

Il est possible de réduire la décomposition de l'acide oxalique, soit à l'une, soit à l'autre de ces deux équations. En effet, si l'on opère cette décomposition en présence de l'acide sulfurique, l'acide formique devra disparaître, car il se dédouble en eau et en oxyde de carbone sous l'influence de cet agent : dès lors l'acide oxalique se résoudra entièrement en acide carbonique, en oxyde de carbone et en eau, ce qu'exprime la première équation. Au contraire, si l'on chauffe l'acide oxalique en présence de la glycérine, il se séparera cette fois uniquement en acide carbonique et en acide formique, et le phénomène sera entièrement représenté par la seconde équation.

§ 3.

Le mécanisme général suivant lequel les réactions s'accomplissent n'est point indifférent; car, sans la connaissance des lois qui le régissent, toute la chimie reposerait uniquement sur un certain ensemble d'analogies empiriques et, le plus souvent, de procédés particuliers. Au contraire, si ces lois étaient découvertes dans toute leur étendue, les métamorphoses chimiques se ramèneraient à des problèmes de mécanique rationnelle.

On est encore bien éloigné d'un tel état de la science, et ce serait une tentative prématurée que d'essayer de représenter

les phénomènes chimiques par des conceptions abstraites de mécanique moléculaire, analogues aux théories de l'optique ou de la chaleur.

Mais dans la plupart des cas, et surtout quand il s'agit de produire un effet déterminé, on peut aborder le problème par un autre côté, en s'appuyant sur un système d'inductions générales, tirées de l'observation des faits particuliers. C'est ainsi que l'on peut indiquer dès à présent certaines relations qui s'observent dans les réactions et dont la connaissance conduit à prévoir le sens d'une multitude de phénomènes et à les provoquer à volonté.

Un grand nombre de ces relations sont communes à la chimie organique et à la chimie minérale; pour les développer, il faudrait sortir du cadre de cet ouvrage. Mais il en est quelques-unes qui sont plus spéciales à la chimie organique.

Ce qui leur donne un intérêt particulier, c'est précisément la mobilité caractéristique des composés organiques. Si cette mobilité crée une difficulté spéciale dans les recherches synthétiques, en revanche elle permet le développement d'une multitude de nuances nouvelles, presque inconnues en chimie minérale, et dont l'étude nous fait pénétrer plus avant dans le jeu des forces qui président aux affinités. On n'observe point en général ces nuances en chimie minérale, non qu'elles en soient exclues, mais parce qu'elles s'effacent le plus souvent, dans les phénomènes violents et rapides qui y déterminent la plupart des métamorphoses. Sans prétendre exposer ce sujet dans toute son étendue, on va signaler quelques faits intéressants relativement aux forces qui produisent les changements chimiques, à la stabilité des composés organiques, enfin aux limites de proportion que l'on rencontre en cherchant à combiner le carbone avec les autres éléments.

§ 4.

Les forces qui président à la formation des combinaisons organiques sont les mêmes que celles qui déterminent les combinaisons minérales. Ce sont toujours les affinités, aidées ou entravées par le concours de la chaleur, de la lumière, de l'électricité et des agents mécaniques.

Les affinités se manifestent ici avec des caractères tout particuliers, au point de vue de leur faiblesse et de la lenteur de leurs effets.

Leur faiblesse pouvait être prévue en remarquant la variété immense des combinaisons organiques qui résultent de l'union de quatre éléments fondamentaux, opposée aux conditions si limitées dans lesquelles se renferme la stabilité de toutes ces combinaisons; car les affinités puissantes ne donnent naissance en général qu'à des combinaisons peu nombreuses et très-stables.

Aussi serait-il impraticable de chercher ici la mesure relative des affinités, soit dans les quantités de chaleur dégagées au moment de la formation des combinaisons, soit dans l'intensité des forces électrochimiques nécessaires pour dissocier ces mêmes combinaisons. En effet, pour ne parler que des quantités de chaleur, celles qui se développent au moment des réactions organiques sont la plupart du temps très-faibles ou insensibles; elles sont d'ailleurs soustraites d'ordinaire à nos moyens de mesure par la lenteur des transformations.

Quoi qu'il en soit, c'est en raison de la faiblesse des affinités en chimie organique que l'on peut, dans un grand nombre de cas, calculer approximativement les propriétés physiques d'un composé, pourvu que l'on connaisse celles de ses éléments. Ceci a été développé dans le premier volume (t. I, p. 414).

§ 5.

Parmi les conditions les plus caractéristiques des combinaisons et des décompositions en chimie organique, on doit citer au premier rang l'intervention du temps, presque inaperçue en chimie minérale. En effet, en chimie organique, la plupart des combinaisons s'opèrent par voie de réaction lente et progressive. Par là deviennent manifestes une multitude d'affinités si faibles et si peu actives, que, dans les conditions ordinaires d'action rapide et de contact peu prolongé, elles demeureraient dissimulées.

Ainsi, par exemple, l'oxyde de carbone, réputé inerte, tant qu'on l'a étudié par les méthodes de la chimie minérale, a pu être combiné à la potasse pour produire l'acide formique. De même les carbures d'hydrogène analogues au gaz oléfiant ont

pu être unis aux éléments des hydracides pour engendrer les éthers chlorhydriques.

Cette lenteur des réactions, jointe à la nature spéciale des combinaisons hydrocarbonées, achève d'imprimer à leurs transformations un cachet tout particulier. C'est ce qu'il est facile de reconnaître, par exemple, en comparant les chlorures de carbone aux chlorures formés par les autres métalloïdes. En raison de ces diverses causes et de l'influence du temps, la théorie électrochimique ne s'applique plus ici dans son sens ordinaire, mais seulement avec une signification nouvelle et détournée.

Au surplus, le rôle du temps et le caractère spécial qu'il imprime aux phénomènes relatifs à la neutralisation, seront développés plus loin avec détails à l'occasion des combinaisons formées entre les principes binaires et ternaires. C'est là qu'ils trouvent leurs applications les plus décisives, par suite de la comparaison que l'on peut établir entre les métamorphoses de ces combinaisons et les métamorphoses des sels qui obéissent aux lois de Berthollet.

§ 6.

1. Les réactions de la chimie organique n'obéissent pas seulement aux affinités, mais aussi aux forces auxiliaires ordinaires, telles que la chaleur, la lumière, l'électricité, l'effort des agents mécaniques. Voici quelques remarques relativement au jeu des dernières de ces forces. Quant à la chaleur, ses effets sont indiqués dans le cours du présent ouvrage avec trop de détails pour y revenir spécialement ici.

2. L'action de la lumière, si apte à provoquer l'union du chlore avec l'hydrogène libre, s'exerce dans le même sens en chimie organique; mais, en même temps qu'une portion de l'hydrogène du composé primitif s'unit au chlore et s'élimine, une autre portion du chlore entre en combinaison à la place de l'hydrogène éliminé.

La lumière provoque également un grand nombre de phénomènes d'oxydation. On sait quel rôle elle joue dans les métamorphoses chimiques qui s'effectuent au sein des végétaux et des animaux.

3. Quant à l'action du courant électrique, on aurait pu la

croire particulièrement précieuse pour provoquer des métamorphoses en chimie organique; mais l'absence de conductibilité propre soustrait à son influence la plupart des substances carbonées, sans parler des différences profondes qui les distinguent en général du groupement salin, le seul qui paraisse susceptible d'une électrolyse directe. Les cas fort rares encore où le courant développe des actions spéciales en chimie organique sont analogues aux électrolyses minérales, et paraissent dus aux actions secondaires de l'oxygène et de l'hydrogène qui résultent de l'électrolyse de l'eau acidulée. C'est ainsi que plusieurs substances chlorées, dissoutes dans l'eau, peuvent être changées en composés hydrogénés correspondants, à la suite d'une réduction opérée au pôle négatif par l'hydrogène naissant. D'autres corps sont oxydés au pôle positif par l'oxygène naissant. Cette dernière influence semble notamment présider à l'électrolyse des acétates et des sels analogues, lesquels fournissent au pôle négatif de l'hydrogène et au pôle positif de l'acide carbonique et du méthyle, produits secondaires qui résultent d'une oxydation :

$$\underset{\text{Acétate.}}{C^4H^3O^3, KO} + HO = \underset{\text{Méthyle.}}{C^2H^3} + CO^2 + CO^2, KO + H.$$

4. Le rôle des agents mécaniques dans les réactions organiques est réel, quoiqu'il ait été souvent mal interprété; les exemples que l'on va donner à cet égard montrent d'ailleurs que ses effets ne peuvent être confondus avec ceux de la chaleur qui en accompagne parfois l'application. On insistera surtout sur les phénomènes dus aux chocs et à la pression.

C'est l'influence de la pression qui maintient réunis l'oxyde de carbone et le protochlorure de cuivre sous la forme d'un composé cristallisé, destructible par le seul effet du vide. Mais cette influence de la pression est très-faible et ne se manifeste presque jamais d'une manière sensible, bien que l'opinion contraire soit fort répandue.

En général, l'expérience prouve que si une combinaison ou une décomposition s'opère à une certaine température avec production d'un gaz, ou d'un corps volatil dans les conditions de l'expérience, la même décomposition ou la même combinaison aura lieu dans un vase scellé, à la même température :

seulement le phénomène pourra être limité dans son accomplissement, dans le cas où le composé volatil non éliminé tend à réagir sur les autres produits. Mais, dans cette circonstance, il influe par sa masse et par ses affinités propres, et non par sa tension. Réciproquement, un gaz peut disparaître et le vide se produire dans les appareils par l'effet d'une combinaison, sans que celle-ci en paraisse entravée, comme le témoigne l'absorption intégrale de l'oxyde de carbone par la potasse.

Ce n'est pas que l'influence de la pression puisse être regardée comme tout à fait nulle en chimie organique; mais, dans presque tous les cas, elle n'apporte qu'un accroissement insignifiant aux forces moléculaires exercées à des distances insensibles qui provoquent les réactions. Il est d'ailleurs nécessaire de faire remarquer que ses effets ne sauraient guère concerner que le gaz ou la vapeur qui produit la pression, puisque la présence d'un gaz étranger exerce en général peu d'influence sur la tension d'un autre gaz auquel il est mélangé.

On a souvent fait jouer un grand rôle à la pression dans l'explication des phénomènes qui se produisent dans les tubes scellés à la lampe; mais telle n'est point la véritable cause de l'efficacité de ces appareils. En général, ce qui rend l'emploi des vases clos si efficace pour opérer des combinaisons, ce n'est pas la pression, c'est le contact prolongé des mêmes particules matérielles maintenues en relation sous une masse suffisante et à une haute température.

5. Parmi les agents mécaniques propres à exercer quelque action en chimie organique, on peut encore citer les chocs provoqués par une agitation continue. Ils jouent un rôle très-vraisemblable dans la combinaison de l'éthylène avec l'acide sulfurique, bien que leurs effets ne puissent être discernés avec certitude de ceux que produit le renouvellement graduel des surfaces hétérogènes dont le contact est nécessaire pour que la combinaison se réalise. Ce qui rend probable dans cette circonstance l'influence mécanique de l'agitation, c'est qu'elle est spéciale à certaines réactions. En effet, dans la plupart des combinaisons produites avec le concours du temps, et notamment dans la réaction de l'oxyde de carbone sur la potasse, l'agitation ne paraît pas accélérer la combinaison d'une manière appréciable.

L'influence mécanique de l'agitation est également frappante dans la formation des précipités et dans la détonation des corps explosifs, quoique dans le dernier cas on ne puisse guère en distinguer les effets de ceux que produit la chaleur développée par le choc lui-même.

§ 7.

Les conditions de stabilité dont l'influence est si marquée dans les phénomènes précédents, jouent un rôle d'autant plus essentiel dans l'étude des substances organiques, que ces substances sont plus difficiles à former et plus faciles à métamorphoser. Signalons quelques-unes des remarques auxquelles ces conditions donnent lieu.

En général, toute action énergique appliquée aux substances organiques suffit pour les détruire, en provoquant la formation de certains composés simples qui sont possibles et stables dans les circonstances où l'on opère. Les phénomènes deviennent ici conformes à ceux de la chimie minérale.

C'est ainsi que les agents oxydants très-puissants tendent toujours à produire de l'eau et de l'acide carbonique. Les alcalis fixes déterminent la formation de l'ammoniaque. L'action de la chaleur provoque l'élimination de l'oxygène, tantôt uni avec une portion de l'hydrogène à l'état d'eau, tantôt avec une portion du carbone à l'état d'acide carbonique. De même, le chlore tend à se séparer sous forme d'acide chlorhydrique, le soufre sous forme d'acide sulfhydrique, l'azote sous forme d'ammoniaque, etc.

Dans tous les cas, le reste des éléments des corps qui ont éprouvé ces actions, s'ils n'ont pas subi une destruction totale, se groupe en des corps nouveaux, lesquels résultent, tantôt de la dissociation d'un seul principe défini, tantôt de l'association des résidus de plusieurs principes définis.

C'est en tenant compte des remarques précédentes que l'on peut, soit métamorphoser une substance donnée dans un sens déterminé à priori, soit au contraire réaliser les conditions dans lesquelles son existence est possible. A cet égard nos connaissances présentent des degrés très-divers, suivant les composés sur lesquels nous opérons.

Une longue pratique a déjà familiarisé les chimistes avec l'étude des corps volatils, tels que les carbures d'hydrogène, les alcools, les acides volatils. Aujourd'hui on sait manier presque à volonté ces divers composés et les transformer dans un sens déterminé. On peut leur appliquer avec succès des agents assez énergiques, tels que les acides sulfurique monohydraté ou anhydre, l'acide phosphorique anhydre, les chlorures de phosphore, la potasse fondante, l'action d'une température de 200 à 300 degrés, etc.

Mais ces agents doivent être employés avec réserve, ou même tout à fait écartés, quand il s'agit des sucres et des principes fixes produits sous l'influence de la vie. Autrement, on s'exposerait aux mêmes mécomptes que les anciens chimistes, alors qu'ils avaient entrepris l'étude des matières organiques en les décomposant sous l'influence de la distillation sèche. On détruirait complétement les principes fixes dont il s'agit, au lieu de les transformer peu à peu.

En effet, pour se borner à l'influence de la chaleur, aucun ne résiste à une température de 300 degrés; la plupart s'altèrent entre 200 et 250 degrés; quelques-uns sous la seule influence d'une température inférieure à celle de l'eau bouillante. Souvent même, le simple contact de l'eau ou de l'air suffisent pour opérer leur destruction totale. Il y a plus encore : certains des principes contenus dans les êtres organisés sont pour ainsi dire dans un état de mobilité perpétuelle; ils se décomposent spontanément, au fur et à mesure de leur formation même.

Terminons en disant que le mot de stabilité est essentiellement relatif aux actions que l'on exerce vis-à-vis d'une substance déterminée. Tel corps, plus stable qu'un autre vis-à-vis d'un certain agent, est au contraire plus facile à décomposer par un second agent. De même, il peut exister de grandes différences entre la stabilité qu'une substance possède à l'état libre et la stabilité qu'elle présente à l'état combiné. L'acide oxalique, par exemple, commence à se détruire à 100 degrés, tandis que les oxalates sont comptés au nombre des sels organiques les plus stables. Ce caractère relatif des stabilités joue un rôle évident dans la plupart des synthèses.

Malgré ces réserves, le mot de stabilité employé d'une ma-

mière absolue conserve une certaine signification : il s'entend alors des agents les plus importants et les plus généralement usités. Le sens de ce mot est particulièrement précis quand il s'agit des limites absolues qui président à la formation des combinaisons organiques, surtout en ce qui touche l'union de leurs éléments : on va signaler quelques faits essentiels à cet égard.

§ 8.

Le carbone présente, vis-à-vis de chacun des éléments auxquels il peut s'unir, des limites déterminées, au delà desquelles il semble incapable de se combiner avec une nouvelle proportion du même élément. Dans ses combinaisons avec l'hydrogène et avec l'oxygène, le nombre d'équivalents d'hydrogène ne dépasse jamais de plus de deux unités celui des équivalents du carbone; et le nombre des équivalents de l'oxygène ne dépasse point celui des équivalents du carbone de plus de quatre unités; de telle sorte que la formule $C^{2n}H^{2n+2-a}O^{2n+4-b}$, dans laquelle *a* et *b* sont toujours positifs, comprend tous les composés binaires et ternaires qui résultent de l'union de l'oxygène, de l'hydrogène et du carbone. Bien plus, la somme des équivalents de l'hydrogène et de l'oxygène ne dépasse pas de plus de deux unités le double du nombre relatif à l'équivalent du carbone, si ce n'est dans deux ou trois corps qui renferment seulement 2 équivalents de ce métalloïde : cette dernière condition sera toujours remplie, pourvu que la somme $a+b$ soit égale ou supérieure à 4.

On peut déduire, des remarques précédentes, une limite analogue relativement aux composés azotés; car ces composés dérivent tous, soit de l'ammoniaque, soit de l'acide nitrique ou de l'acide nitreux, ces trois générateurs s'ajoutant à un principe binaire ou ternaire, avec ou sans élimination des éléments de l'eau.

Il n'est pas moins facile d'étendre ces limites aux composés dérivés du chlore, du soufre, du phosphore, des métaux, etc., si l'on se rend compte de la manière dont ces éléments sont introduits dans les matières organiques.

Indépendamment de ces limites générales dans lesquelles sont comprises toutes les matières organiques, chaque série

offre des limites particulières et caractéristiques qui embrassent la composition de tous ses dérivés.

§ 9.

Voici l'ordre adopté dans l'exposition des réactions principales de la chimie organique :

Les phénomènes généraux de la combinaison entre les composés binaires et ternaires sont étudiés dans la Section II.

Dans la Section III, on donne quelques développements sur les réactions spéciales qui appartiennent à cette catégorie.

La Section IV est consacrée aux réactions inverses des précédentes, c'est-à-dire aux dédoublements d'une substance organique, effectués avec formation de deux composés binaires ou ternaires.

La Section V roule sur les phénomènes d'oxydation.

La Section VI est relative à la fixation du chlore et des éléments halogènes.

La Section VII traite des réactions inverses, c'est-à-dire de l'élimination de l'oxygène, du chlore, etc.

La Section VIII développe la fixation et l'élimination de l'azote, du soufre, du phosphore, des métaux, etc.

Enfin l'étude des décompositions compliquées est résumée dans la Section IX.

SECTION II.

DE LA COMBINAISON ENTRE COMPOSÉS BINAIRES ET TERNAIRES ENVISAGÉE D'UNE MANIÈRE GÉNÉRALE.

---

§ 1.

La combinaison des principes organiques avec les composés binaires et ternaires est un phénomène extrêmement général; car la plupart des substances organiques, telles que les carbures d'hydrogène, les alcools, les corps sucrés, les aldéhydes, les acides, les alcalis, etc., peuvent s'unir deux à deux, trois à trois, etc., soit entre elles, soit avec les composés minéraux

binaires. De cette union résultent, non-seulement les sels proprement dits, mais encore les éthers, les corps gras neutres, les acides doubles, les amides, les alcalis, etc. Toutes ces catégories de composés sont formées par la combinaison de principes plus simples et conformément à un petit nombre de méthodes.

On va d'abord donner quelques détails sur certaines des conditions générales qui président à ce groupe de phénomènes. On signalera celles qui concernent les combinaisons simples et les doubles combinaisons, en insistant sur le rôle de l'eau dans ces dernières; ceci conduit à parler de la constitution des composés et de leur formation à l'aide de plusieurs systèmes de corps équivalents. On reviendra ensuite sur le rôle du temps dans ces phénomènes. Enfin on dira comment ils échappent le plus ordinairement à l'application des lois de Berthollet, ce qui rend nécessaires quelques développements relatifs à la neutralité et au caractère plus ou moins intime des combinaisons.

§ 2.

La formation d'une combinaison peut s'opérer par l'union intégrale de ses composants, ou bien elle peut être accompagnée par la production simultanée d'une seconde combinaison.

Dans le premier cas, deux principes s'unissent en donnant naissance à un troisième principe unique et défini. C'est ce qui arrive, par exemple, lorsque le gaz oléfiant et l'acide iodhydrique s'unissent directement pour former l'éther iodhydrique :

$$\underset{\text{Ethylène.}}{C^4H^4} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{HI} = \underset{\text{Éther iodhydrique.}}{C^4H^5I},$$

ou lorsque l'oxyde de carbone est absorbé par la potasse, en donnant naissance au formiate de potasse :

$$\underset{\text{Oxyde de carbone.}}{C^2O^2} + \underset{\text{Hydrate de potasse.}}{KO, HO} = \underset{\text{Formiate de potasse.}}{C^2HKO^4}.$$

L'union des deux principes binaires ou ternaires est directe et immédiate dans les deux exemples ci-dessus.

Dans d'autres circonstances, elle peut s'opérer par l'intermédiaire de composés successifs. L'acide formique, par exem-

ple, résulte de l'union de l'eau et de l'oxyde du carbone ; mais on ne combine point directement ces deux matières. A l'eau, dont les affinités sont trop peu actives, on substitue l'hydrate de potasse; cet alcali détermine la formation du formiate de potasse, au lieu de celle de l'acide formique. Quant au dernier acide, il est facile de l'obtenir, dès que l'on a produit l'un de ses sels.

On pourrait comparer ce mécanisme à celui qui consiste à effectuer la combinaison de deux principes en les faisant réagir l'un sur l'autre à l'état naissant. Mais un semblable phénomène appartient en général à une autre catégorie, celle qui comprend les réactions dans lesquelles deux composés s'unissent en donnant naissance à deux composés nouveaux.

Cette dernière catégorie embrasse des réactions tout à fait distinctes, suivant que les corps formés sont tous les deux des composés salins, éthérés, acides ou alcalins, ou bien que l'eau constitue l'un des deux composés qui prennent naissance.

Dans le premier cas, celui où les corps qui se développent sont tous deux doués d'une fonction bien caractérisée, le phénomène est analogue, quant à son résultat final, aux doubles décompositions salines, telles qu'on les définit en chimie minérale. Tel est, par exemple, le cas réalisé dans la préparation des éthers par la réaction d'un éthylsulfate sur un sel proprement dit :

$$\left.\begin{array}{c} C^4H^5O,\ BaO,\ S^2O^6 \\ \text{Éthylsulfate de baryte} \\ +\ C^{14}H^5O^3,\ BaO \\ \text{Benzoate de baryte.} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{c} 2\,(BaO,\ SO^3) \\ \text{Sulfate de baryte.} \\ +\ C^4H^5O,\ C^{14}H^5O^3. \\ \text{Éther benzoïque.} \end{array}\right.$$

Ici les éléments alcooliques et les éléments benzoïques que l'on combine, sont tous également pris à l'état naissant.

Au lieu d'employer le mot *double décomposition* pour désigner ces réactions, il vaudrait mieux avoir recours à celui de *double combinaison*, qui représente le résultat final. Ces deux expressions répondent à deux points de vue corrélatifs; mais la première tend à fixer plus particulièrement l'attention sur le côté analytique des métamorphoses, tandis que l'autre fait envisager surtout leur côté synthétique : c'est pourquoi on préfère l'employer dans le cours de cette exposition.

A ce point de vue, il est nécessaire de faire remarquer que les tentatives faites dans ces dernières années pour réduire tous les phénomènes à une seule réaction typique, différente de la combinaison directe, et pour les assimiler constamment à des doubles décompositions, ne s'appliquent avec netteté qu'à une catégorie particulière de réactions. Dans la plupart des cas, elles conduisent à des signes illusoires, plus obscurs que les phénomènes qu'ils ont la prétention d'interpréter; car l'emploi de ces signes fait oublier que toute double décomposition revient en définitive à une double combinaison.

C'est pourquoi, dès que l'on veut étendre de telles explications au delà de certaines limites, on s'expose à fausser complétement les principes mêmes de la science; en effet la chimie ne saurait appuyer ses fondements que sur le phénomène de la combinaison. Aussi la conséquence logique de ces conventions oblige-t-elle à supprimer les corps simples véritables dans l'interprétation symbolique des phénomènes et à défigurer toutes les notions élémentaires de la chimie minérale.

§ 3.

Le cas où deux composés s'unissent en donnant naissance à la fois à un composé salin, éthéré, amidé, etc., et à un certain nombre d'équivalents d'eau, peut être rangé parmi les cas de double combinaison; mais on peut aussi, et cette interprétation semble ici préférable, le regarder comme un phénomène de combinaison simple, en négligeant les éléments de l'eau éliminée. En effet, dans le cas dont il s'agit, ces éléments ne concourent pas à former le produit principal; tantôt ils interviennent dans les composants, et tantôt ils y sont absents, sans que les caractères essentiels du phénomène ou du composé résultant se trouvent modifiés. Aussi est-il permis de l'envisager précisément comme on est convenu d'envisager la formation des sels en chimie minérale. On sait en effet que la manière la plus simple et la plus naturelle de concevoir les sels consiste à les regarder comme produits synthétiquement par la combinaison directe des acides et des oxydes. Ils peuvent d'ailleurs résulter, soit de l'union directe de l'acide anhydre avec l'oxyde anhydre :

$$SO^3 + BaO = BaO, SO^3;$$

soit de l'union directe de l'acide hydraté avec l'oxyde anhydre

$$SO^3, HO + BaO = BaO, SO^3 + HO,$$

ou de l'acide anhydre avec l'oxyde hydraté :

$$SO^3 + BaO, HO = BaO, SO^3 + HO;$$

soit enfin de l'union directe de l'acide hydraté avec l'oxyde hydraté :

$$SO^3, HO + BaO, HO = BaO, SO^3 + 2HO.$$

Dans ces quatre cas, malgré les différences qui existent dans l'état d'hydratation des corps générateurs, le produit essentiel est toujours identique, au point de vue de ses propriétés et notamment de son état d'hydratation; par conséquent le fait de la combinaison conserve la même physionomie générale : c'est toujours une synthèse.

Or la formation des combinaisons organiques présente une multitude de phénomènes comparables aux précédents. Il suffit, pour le prouver, de citer la formation des amides et celle des éthers.

Le lactamide, par exemple, peut être obtenu, soit par l'union directe et intégrale du lactide et de l'ammoniaque :

$$\underset{\text{Lactide.}}{C^6H^4O^4} + AzH^3 = \underset{\text{Lactamide}}{C^6H^7AzO^4},$$

soit par la réaction de l'acide lactique anhydre sur l'ammoniaque :

$$\underset{\text{Acide lactique anhydre.}}{C^6H^5O^5} + AzH^3 = \underset{\text{Lactamide.}}{C^6H^7AzO^4} + HO;$$

et il est vraisemblable qu'on le formerait également en décomposant par la chaleur le lactate d'ammoniaque :

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{C^6H^6O^6} + AzH^3 = \underset{\text{Lactamide}}{C^6H^7AzO^4} + 2HO.$$

Des conditions semblables dans leur variété président à la génération des éthers.

L'acide éthylsulfurique, par exemple, se prépare, soit par la réaction de l'acide sulfurique hydraté sur l'éthylène :

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{S^2O^6, H^2O^2} + \underset{\text{Éthylène.}}{C^4H^4} = \underset{\text{Acide éthylsulfurique}}{C^4H^6S^2O^8};$$

soit par celle du même acide hydraté sur l'éther hydrique :

$$\underset{\text{Acide sulfurique}}{S^2O^6, H^2O^2} + \underset{\text{Éther hydrique.}}{C^4H^5O} = \underset{\text{Acide éthylsulfurique}}{C^4H^6S^2O^8} + HO;$$

soit enfin par celle du même acide hydraté sur l'alcool :

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{S^2O^6, H^2O^2} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} = \underset{\text{Acide éthylsulfurique}}{C^4H^6S^2O^8} + 2HO.$$

De même l'éther benzoïque s'obtient par la réaction de l'acide benzoïque hydraté sur l'alcool :

$$\underset{\text{Acide benzoïque}}{C^{14}H^6O^4} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} = \underset{\text{Éther benzoïque.}}{C^{18}H^{10}O^4} + 2HO;$$

ou sur l'éther hydrique :

$$\underset{\text{Acide benzoïque}}{C^{14}H^6O^4} + \underset{\text{Éther hydrique.}}{C^4H^5O} = \underset{\text{Éther benzoïque.}}{C^{18}H^{10}O^4} + HO;$$

ou sur l'éthylène (par voie indirecte) :

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} + \underset{\text{Éthylène.}}{C^4H^4} = \underset{\text{Éther benzoïque.}}{C^{18}H^{10}O^4};$$

il se forme encore par la réaction de l'acide benzoïque anhydre sur l'alcool :

$$\underset{\text{Acide benzoïque anhydre.}}{C^{14}H^5O^3} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} = \underset{\text{Ether benzoïque.}}{C^{18}H^{10}O^4} + HO;$$

et, sans doute aussi, par la réaction du même acide anhydre sur l'éther hydrique :

$$\underset{\text{Acide benzoïque anhydre.}}{C^{14}H^5O^3} + \underset{\text{Ether hydrique}}{C^4H^5O} = \underset{\text{Ether benzoïque.}}{C^{18}H^{10}O^4}.$$

Dans tous ces cas, on a toujours affaire au même phénomène fondamental et à la même combinaison résultante, qu'il y ait ou non élimination des éléments de l'eau aux dépens de l'un ou de l'autre des corps générateurs. Aussi paraît-il préférable, pour la clarté des explications, de procéder comme on le fait en chimie minérale et de regarder comme accessoire dans les corps générateurs le rôle de l'eau qui doit s'éliminer au moment de la combinaison, puisque cette substance influe si peu sur la nature du composé final qu'elle ne concourt pas à former. On représente ainsi la production de ce dernier de la manière la plus simple, c'est-à-dire en la ramenant à l'idée fondamentale qui domine toute la chimie, celle de la combinaison directe.

§ 4.

Les développements qui viennent d'être donnés sur le rôle de l'eau dans les combinaisons conduisent à se demander comment un corps composé doit être envisagé relativement à ses générateurs, ou, en d'autres termes, quelle est sa *constitution*.

Ce mot comporte plusieurs significations qu'il faut distinguer avec soin : l'une est générale et indépendante de toute formule systématique; une autre répond à la nécessité des classifications et est représentée par certaines formules typiques; enfin, si l'on veut pénétrer plus avant dans la nature même des combinaisons, en s'appuyant exclusivement sur les faits expérimentaux, on est conduit à concevoir leur constitution d'une manière encore plus déterminée, mais qui varie d'un composé à l'autre, et alors même que l'on demeure renfermé dans les groupes généraux dont les termes se ressemblent le plus. Donnons quelques détails sur ces diverses manières de concevoir les combinaisons.

En général, le mot constitution représente des phénomènes analytiques et des phénomènes synthétiques. Au point de vue analytique, il exprime l'ensemble des décompositions qu'une substance définie peut éprouver sous l'influence des agents chimiques : on groupe cet ensemble autour d'une ou de deux réactions fondamentales, auxquelles on ramène toutes les autres. Au point de vue synthétique, on envisage l'ensemble parallèle des transformations à l'aide desquelles on peut former un corps au moyen de composants plus simples : là encore, on s'efforce de réduire les divers systèmes de composants à un seul d'entre eux, qui doit être, autant que possible, le même que celui qui résulte des métamorphoses analytiques. C'est la concordance de ces deux systèmes qui établit, à proprement parler, la constitution générale d'une substance déterminée : elle est particulièrement nette et décisive, lorsqu'il s'agit d'un corps résoluble en deux autres plus simples, avec ou sans fixation des éléments de l'eau, et susceptible d'être reproduit par la combinaison des deux mêmes corps, avec ou sans élimination des éléments de l'eau.

Une fois que l'on est parvenu à découvrir ce système de

composants caractéristiques, une distinction essentielle devient nécessaire, à savoir celle des formules typiques et celle de la constitution spéciale. Les premières sont un instrument de classification destiné à rassembler, suivant des cadres réguliers, tous les composés organiques. On les construit en se guidant sur certaines analogies générales et sur certaines conventions dont on fait l'application à toute combinaison connue par ses métamorphoses et par son mode de formation. Mais les formules typiques ne représentent pas toujours les réactions les plus délicates des composés.

En effet, ce qui exprime la constitution spéciale d'une combinaison, c'est-à-dire les générateurs dont l'état moléculaire est le plus voisin de celui du corps auquel ils donnent naissance, ce sont, au point de vue analytique, les groupements qui répondent aux décompositions les plus faciles, à celles qui se produisent sous l'influence des forces les plus faibles possibles; ce sont, au point de vue synthétique, les groupements qui régénèrent la combinaison le plus aisément et dans les conditions les mieux ménagées. Citons quelques exemples.

D'après l'ensemble des épreuves analytiques et synthétiques, les sels doivent être regardés comme formés par l'union des acides et des oxydes. Ceci exprime leur constitution générale.

Au point de vue d'une classification régulière, tous les sels doivent être dérivés, soit des acides hydratés, soit des acides anhydres, suivant les idées que l'on adopte comme points de départ : cette représentation systématique doit être la même pour tous les sels.

Mais, si l'on veut serrer de plus près la constitution véritable des sels, en se fondant sur des conditions de fait, empruntées à la facilité inégale des formations et des décompositions, on est conduit à regarder certains sels, tels que les phosphates tribasiques, les sulfates, etc., comme dérivés des acides hydratés; tandis que d'autres sels, tels que les carbonates et les sulfites, se rattachent bien plus naturellement aux acides anhydres.

Les mêmes considérations s'appliquent à la chimie organique, avec une diversité d'autant plus grande, qu'il s'agit de combinaisons plus mobiles. Ainsi, par exemple, les éthers composés sont obtenus d'ordinaire par l'union des acides avec

les alcools, et ce mode de formation exprime leur constitution d'une manière générale.

Au point de vue des formules typiques, on peut dériver les éthers composés, soit des alcools eux-mêmes, soit des éthers simples, soit des carbures d'hydrogène, sous la seule condition d'appliquer le même système de représentation à tous les éthers composés.

Mais sous le double rapport de la facilité inégale des décompositions et des combinaisons, on est conduit à regarder la plupart des éthers composés comme dérivés spécialement des alcools : tels sont, en général, les éthers de l'alcool ordinaire. D'autres éthers composés dérivent plus naturellement des éthers simples : tels sont les éthers nitriques de l'alcool ordinaire et de l'alcool méthylique, l'éther bromhydrique ordinaire, ainsi que le glycol monochlorhydrique. Enfin certains éthers composés se rattachent plus directement aux carbures d'hydrogène : tel est le camphol chlorhydrique ou chlorhydrate de camphène, lequel régénère le camphène de préférence à l'alcool campholique, et lequel se produit bien plus facilement avec le camphène qu'avec l'alcool campholique.

§ 5.

Il résulte de ce qui précède qu'un même composé peut être obtenu d'ordinaire par la réaction de plusieurs systèmes de générateurs, dont l'effet est équivalent au point de vue de sa formation. On peut d'ailleurs augmenter le nombre des solutions du problème, en faisant intervenir les phénomènes de l'état naissant pour faciliter la production des combinaisons.

Cette équivalence entre plusieurs systèmes propres à former un composé déterminé mérite que l'on s'y arrête un moment. En effet, à ce point de vue, on peut regarder comme équivalents tous les corps ou tous les ensembles de corps capables de donner naissance à quelqu'un des générateurs fondamentaux d'un composé, soit par le fait de leur hydratation, soit par celui de leur oxydation ou de leur désoxydation ; chacun d'eux peut d'ailleurs être équivalent avec plusieurs substances simultanément, s'il est capable de les former en même temps, par suite de quelque dédoublement. C'est ainsi, par exemple,

que les chlorures acides agissent à la fois comme oxacides naissants et comme acide chlorhydrique naissant.

Pour préciser davantage cette équivalence d'un certain nombre de corps, au point de vue d'un effet déterminé, on va l'appliquer à la fixation de l'oxyde de carbone et à celle de l'acide carbonique, c'est-à-dire à deux des cas les plus étendus et les plus importants au point de vue synthétique.

1°. Pour fixer de l'oxyde de carbone sur un composé, on peut recourir :

soit à l'oxyde de carbone libre, C^2O^2;

soit à l'acide formique, $C^2H^2O^4$, libre ou naissant, tiré d'un formiate, équivalent à l'oxyde de carbone hydraté :

$$C^2O^2 = C^2H^2O^4 - H^2O^2;$$

soit à l'acide cyanhydrique (1), C^2AzH, ou à un cyanure, car cet acide est équivalent à l'acide formique et à l'ammoniaque dont il diffère par les éléments de l'eau :

$$C^2O^2 + H^2O^2 = C^2H^2O^4 = C^2AzH + 2H^2O^2 - AzH^3;$$

soit à l'acide oxalique (2), $C^4H^2O^8$, lequel équivaut, dans certains cas, à l'acide formique et à l'acide carbonique :

$$C^2O^2 + H^2O^2 = C^2H^2O^4 = C^4H^2O^8 - C^2O^4.$$

2°. Pour fixer de l'acide carbonique sur un composé, on peut recourir :

soit à l'acide carbonique, C^2O^4, libre ou naissant, tiré d'un carbonate (3);

soit à l'oxychlorure carbonique, $C^2O^2Cl^2$ (4), lequel est résoluble par hydratation en acide carbonique et en acide chlorhydrique :

$$C^2O^4 = C^2O^2Cl^2 + H^2O^2 - 2HCl;$$

soit au chlorure de carbone, C^2Cl^4, lequel, en présence d'un alcali, devient parfois équivalent à l'acide carbonique :

$$C^2O^4 = C^2Cl^4 + 4HO - 4HCl;$$

---

(1) Formation de l'acide formique.

(2) Formation de l'éther formique au moyen de l'acide éthyloxalique et de la glycérine.

(3) Formation des éthylcarbonates.

(4) Formation de chlorure éthylcarbonique.

soit au sulfure carbonique, C^2S^4, qui devient équivalent, dans certains cas, sous l'influence désulfurante d'un alcali par exemple, à l'acide sulfhydrique et à l'acide carbonique :

$$C^2O^4 = C^2S^4 + 4HO - 4HS;$$

soit à l'éther carbonique, $C^2O^4, 2C^4H^5O$; lequel peut être équivalent, sous une influence hydratante, à l'alcool et à l'acide carbonique ;

soit à l'acide cyanique, C^2AzHO^2, ou à ses sels, corps équivalents, sous l'influence de l'eau libre ou naissante, à l'acide carbonique et à l'ammoniaque :

$$C^2O^4 = C^2AzHO^2 + 2HO - AzH^3;$$

soit au chlorure cyanique, C^2AzCl (1), corps équivalent à l'acide carbonique, à l'ammoniaque et à l'acide chlorhydrique :

$$C^2O^4 = C^2AzCl + 4HO - AzH^3 - HCl;$$

soit à l'urée, $C^2H^4Az^2O^2$, substance équivalente à l'ammoniaque et à l'acide carbonique :

$$C^2O^4 = C^2H^4Az^2O^2 + 2HO - 2AzH^3;$$

soit à l'acide oxalique (ou à ses éthers) (2), que l'on vient de voir être équivalent à l'acide carbonique et à l'acide formique.

soit à l'emploi simultané d'un corps oxydant et d'un corps oxydable, aptes à former de l'acide carbonique, etc.

En général, peuvent être équivalents à un acide naissant l'acide hydraté ou anhydre, ses chlorures acides, ses éthers, ses composés glycériques, ses amides, ses nitriles, les chlorures correspondants, etc.

De même l'alcool, $C^4H^6O^2$, l'éther hydrique, C^4H^5O, l'éther iodhydrique, C^4H^5I, l'acide éthylsulfurique, C^4H^5O, HO, S^2O^6, et le gaz oléfiant, C^4H^4, peuvent jouer un rôle équivalent.

En se fondant sur ces observations, on peut, dans la plupart des cas, substituer à la faiblesse ou à l'indétermination des affinités simples, des affinités doubles, plus efficaces, mieux définies, enfin choisies de telle sorte que l'une d'elles repose sur

---

(1) Formation de l'éther carbonique.

(2) Formation de l'éther carbonique par le sodium.

une réaction déterminée par un antagonisme électrochimique caractérisé à priori et dont on peut souvent régler à volonté l'énergie.

Les mêmes remarques s'appliquent aux phénomènes d'oxydation, de réduction, etc., qui peuvent être obtenus au moyen de systèmes équivalents très-divers.

Mais il est inutile d'insister davantage sur de telles équivalences, si ce n'est pour dire qu'elles multiplient singulièrement les ressources de la synthèse, car elles permettent de remplacer des corps doués d'affinités peu caractérisées par d'autres corps doués d'affinités beaucoup plus énergiques. Le choix que l'on peut faire entre eux constitue l'un des artifices les plus délicats. En général, parmi ces agents, on choisit de préférence les plus actifs, ou ceux dont l'action s'exerce à la température la plus basse, pourvu que cette action soit en harmonie avec la nature des corps que l'on veut produire et qu'elle ne dépasse point la limite de stabilité propre au corps auquel on veut l'appliquer.

§ 6.

1. Venons maintenant au rôle du temps dans la formation de toutes ces combinaisons : on a déjà dit qu'il caractérise plus spécialement les réactions organiques. C'est ce que va mettre en évidence l'indication des principales conditions dans lesquelles les combinaisons peuvent être réalisées.

Deux cas fondamentaux doivent être ici distingués :

1°. Les produits réagissants sont mélangés intimement, soit à l'état gazeux, soit à l'état liquide, et ils demeurent dans cette condition durant tout le cours de l'expérience; le contact est alors aussi parfait que possible, et le caractère progressif des actions se présente dans toute son évidence.

2°. Les produits réagissants ne sont pas mélangés ensemble : l'un est gazeux et l'autre est liquide ou solide; ou bien l'un est liquide, l'autre solide; ou bien enfin tous deux sont liquides, mais ils ne se mélangent point. Ici les phénomènes sont plus compliqués, car le contact ne peut s'opérer que par le renouvellement graduel des surfaces hétérogènes. Toutefois, on ne saurait méconnaître dans la plupart de ces réactions un

caractère analogue à celles où les corps réagissants sont intimement mélangés.

Enfin, pour ne négliger aucune des conditions du phénomène, il est nécessaire de tenir compte de l'état final du composé ou des composés résultants et de leur aptitude à demeurer mélangés avec le système primitif ou bien à s'en séparer.

Résumons par quelques exemples les caractères les plus essentiels de ces réactions progresives.

2. Le phénomène le plus simple, au point de vue mécanique, est celui où deux gaz s'unissent, en donnant naissance à un composé unique, également gazeux. Comme exemple d'une combinaison de cette nature effectuée progressivement, on peut citer l'union du propylène avec le gaz chlorhydrique :

$$\underset{\text{Propylène.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} = \underset{\text{Ether propylchlorhydrique.}}{C^6H^7Cl.}$$

Réalisée à 100 degrés, elle exige plusieurs jours pour s'accomplir et elle donne naissance à l'éther propylchlorhydrique, c'est-à-dire à un produit gazeux à la température à laquelle s'effectue l'expérience.

3. A la température ordinaire la combinaison du propylène et du gaz chlorhydrique s'effectue également. Elle est infiniment plus lente, car elle exige plusieurs semaines. D'ailleurs l'éther propylchlorhydrique se sépare à l'état liquide du sein du mélange gazeux. Cependant, comme il est extrêmement volatil, une portion considérable de sa vapeur demeure mélangée avec les gaz qui ne se sont pas combinés pendant la durée de l'expérience. Cette condition est donc encore, jusqu'à un certain point, comparable avec la première; mais elle montre que la température est la condition essentielle, au point de vue de l'accélération de la combinaison. Au contraire, la séparation du composé produit est une circonstance de moindre importance, puisqu'elle ne suffit pas pour compenser le ralentissement produit dans les effets par un abaissement de température.

4. Au lieu de faire agir deux gaz l'un sur l'autre, on peut faire agir un gaz sur un liquide volatil, par exemple, l'acide chlorhydrique sur l'amylène :

$$\underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Amylène}}{C^{10}H^{10}} = \underset{\text{Ether amylchlorhydrique.}}{C^{10}H^{11}Cl.}$$

On observe encore une action graduelle; le produit résultant est moins volatil que ses composants. Un tel phénomène participe du précédent et de celui dans lequel un gaz s'unit progressivement avec un corps liquide privé de tension sensible, en formant un composé également sans tension.

5. Ce dernier cas se réalise dans la combinaison graduelle entre l'éthylène et l'acide sulfurique, entre l'oxyde de carbone et l'hydrate de potasse dissous dans l'eau, etc. Ici intervient la nécessité d'un certain temps pour le renouvellement successif des surfaces en contact, puisque le gaz et le liquide ne sont, pour ainsi dire, point mélangés; car le liquide n'a point de tension appréciable, et le gaz est presque insoluble dans le liquide.

La même complication est bien plus apparente encore dans la réaction d'un gaz sur un solide, par exemple dans l'absorption de l'oxyde de carbone par l'hydrate de baryte ou par le carbonate de potasse humecté.

6. Citons enfin les cas où deux corps liquides ou solides, doués ou non d'une tension sensible, et susceptibles de se dissoudre réciproquement ou privés de cette propriété, se combinent lentement et graduellement en formant un composé unique, lequel peut lui-même être soluble ou insoluble dans le milieu au sein duquel il prend naissance. Il serait facile de donner des exemples de chacune de ces réactions et d'y montrer toujours les mêmes caractères fondamentaux. Mais les plus décisives sont celles où les corps réagissants, gazeux ou liquides, sont mélangés dès l'origine et où il en est de même du produit résultant. Ce sont ces phénomènes qui concourent surtout à établir le vrai caractère de la combinaison progressive et son indépendance presque complète de l'état préalable, tantôt gazeux, tantôt liquide, des corps qui entrent en réaction, aussi bien de l'état du produit final et de l'élimination de ce dernier.

Si nous envisageons ces réactions lentes au point de vue de leur résultat définitif, nous pouvons observer des effets très-différents. La combinaison peut être intégrale et faire disparaître la totalité de l'un des corps primitifs, parfois même de tous les deux. Souvent, au contraire, elle s'arrête, sans aller jusqu'au bout, par suite de leur dilution au sein du composé

produit. Il semble que cette dilution s'oppose au progrès ultérieur de la combinaison.

7. Les mêmes phénomènes se manifestent dans les doubles combinaisons, lesquelles peuvent également s'effectuer graduellement et avec le concours du temps, tantôt entre corps gazeux qui produisent soit deux autres gaz :

$$\underset{\text{Formène}}{C^2H^4} + \underset{\text{Chlore}}{Cl^2} = \underset{\text{Éther méthylchlorhydrique}}{C^2H^3Cl} + \underset{\text{Acide chlorhydrique}}{HCl};$$

soit un gaz et un liquide volatil :

$$\underset{\text{Éther méthylique.}}{C^2H^3O} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} = \underset{\text{Éther méthylchlorhydrique.}}{C^2H^3Cl} + \underset{\text{Eau.}}{HO};$$

tantôt entre un gaz et un liquide volatil qui produisent un gaz et un liquide volatil :

$$\underset{\text{Alcool méthylique.}}{C^2H^4O^2} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} = \underset{\text{Éther méthylchlorhydrique.}}{C^2H^3Cl} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O^2};$$

tantôt entre deux liquides volatils qui forment deux autres liquides volatils :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} = \underset{\text{Éther acétique.}}{C^8H^8O^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O^2};$$

tantôt entre un gaz et un liquide sans tension, qui produisent un gaz et un liquide sans tension :

$$\underset{\text{Acide stéarique.}}{C^{36}H^{36}O^4} + \underset{\text{Chlore.}}{Cl^2} = \underset{\text{Acide stéarique chloré.}}{C^{36}H^{35}ClO^4} + \underset{\text{Acide chlorhydrique}}{HCl};$$

tantôt entre un liquide volatil et un liquide sans tension appréciable qui donnent naissance à deux produits analogues :

$$\underset{\text{Acide butyrique.}}{C^8H^8O^4} + \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} = \underset{\text{Monobutyrine.}}{C^{14}H^{14}O^8} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O^2}.$$

Etc.

Dans le dernier exemple, l'acide butyrique et la glycérine sont tous deux liquides et peuvent être mélangés en toutes proportions, sans contracter d'abord de combinaison. Leur mélange peut être porté à 100 et même à 200 degrés, sans qu'il y ait davantage combinaison dans les premiers moments de l'expérience. Mais si l'on abandonne le mélange à lui-même

pendant plusieurs mois à la température ordinaire, ou si on le maintient à 100 degrés pendant quelques semaines, ou à 200 degrés pendant quelques heures, il se forme une proportion considérable de butyrine et d'eau, c'est-à-dire de deux composés neutres qui résultent de l'union progressive des deux liquides mélangés, et qui y demeurent dissous, à la faveur de l'excès de l'acide butyrique.

Ce sont là des phénomènes très-généraux, car ils s'observent dans la synthèse des éthers, des corps gras neutres, des mannitanides, des saccharides, etc.

Il n'est même point nécessaire qu'il y ait mélange entre les composés qui réagissent lentement l'un sur l'autre : un contact prolongé suffit. C'est ainsi que la glycérine et l'acide stéarique forment à chaud de la stéarine, sans se dissoudre réciproquement en proportion notable. Même à froid, la combinaison de la glycérine liquide et de l'acide stéarique solide s'opère à la longue, en proportion sensible ; mais ici la nécessité du renouvellement graduel des surfaces joue un rôle qu'elle ne saurait avoir dans le cas de la formation de la butyrine.

On voit par ces exemples que les phénomènes de la double combinaison en chimie organique sont très-souvent progressifs comme ceux de la combinaison simple, et que ce caractère peut se manifester, alors même que les corps réagissants sont intimement mélangés à l'état gazeux ou liquide et que les corps résultants demeurent mélangés avec le système primitif.

Aux causes qui peuvent limiter la combinaison simple, avant qu'elle soit intégrale, s'en ajoute une nouvelle dans les doubles combinaisons. Les deux composés nouveaux qui prennent naissance dans ce dernier cas sont parfois susceptibles d'exercer l'un sur l'autre une action réciproque : d'où tend à résulter, tantôt la formation d'autres composés, tantôt la reproduction des corps générateurs. C'est ce qui arrive, par exemple, lorsqu'un corps gras neutre et de l'eau prennent naissance, par suite de la réaction de la glycérine sur un acide gras. L'eau a la propriété de décomposer inversement un corps gras neutre en acide gras et en glycérine. Par suite, elle arrête la formation de la combinaison, au moment où s'établit l'équilibre entre l'affinité de l'acide gras pour la glycérine, qui tend à les réunir, et

l'action contraire de l'eau, qui tend à dissocier leur combinaison.

§ 7.

Le rôle du temps dans la formation et dans la décomposition des combinaisons organiques explique pourquoi ces combinaisons n'obéissent point immédiatement aux lois de Berthollet et dans quel sens ces lois peuvent encore trouver ici quelque application.

On sait comment Berthollet a tenté de ramener l'explication des réactions chimiques à des conditions purement statiques et indépendantes des affinités proprement dites : Un milieu étant donné, lequel renferme plusieurs éléments, le composé formé par ces éléments prendra naissance, toutes les fois qu'il pourra se séparer du milieu, soit en vertu de son insolubilité, s'il s'agit d'une dissolution, soit en vertu de sa volatilité, s'il s'agit d'un système fixe. Presque toutes les réactions des composés salins peuvent ainsi être prévues.

Mais, pour tout ce qui ne fait pas partie du domaine des combinaisons salines, les mêmes prévisions demeurent à peu près stériles en chimie organique. Si quelques réactions, surtout parmi celles qui résultent de l'action de la chaleur, semblent s'accorder encore avec les lois de Berthollet, cet accord est d'ordinaire accidentel. En effet, les phénomènes les mieux indiqués par les conditions générales de solubilité ou de volatilité ne se vérifient plus dans ce nouvel ordre de métamorphoses ; bien plus, les réactions s'opèrent souvent dans un sens tout à fait opposé. Enfin, lors même que les composés organiques les plus volatils sont ceux qui prennent naissance sous l'influence de la chaleur, leur formation ne paraît pas déterminée par leur tendance à s'isoler du milieu où ils se manifestent. Car les mêmes composés se développent également bien lorsqu'on opère dans des vases scellés, c'est-à-dire dans des conditions où la volatilité ne joue point de rôle, puisque tous les produits sont forcés de demeurer invariablement renfermés ensemble dans un même milieu limité.

Il est facile de justifier ces assertions par des exemples caractéristiques.

La stéarine dissoute dans l'alcool ne donne lieu à aucune réaction avec le chlorure de calcium dissous dans le même véhicule, malgré l'insolubilité du stéarate de chaux. Les éthers chlorhydriques et les chlorhydrines ne précipitent point immédiatement les sels d'argent, comme devraient le faire des chlorures salins. Si cette précipitation finit par se produire, à la longue et sous l'influence de la chaleur, elle n'offre plus dans ces circonstances un caractère réellement distinct des actions lentes, lesquelles sont indépendantes des conditions d'insolubilité.

Cependant on a parfois attribué à celles-ci un rôle plus efficace dans la réaction rapide qui s'établit entre les sels d'argent et les éthers iodhydriques; mais c'est faute de tenir un compte suffisant des caractères essentiels du phénomène. Dans ce cas, en effet, on fait d'ordinaire réagir l'un sur l'autre deux corps qui n'exercent généralement aucune action dissolvante réciproque, par exemple le benzoate d'argent et l'éther allyliodhydrique, et il se produit deux autres corps qui sont dans le même cas, l'éther allylbenzoïque et l'iodure d'argent. Ce n'est donc pas l'insolubilité qui détermine le phénomène; mais il est produit par deux causes fort différentes, à savoir le peu de stabilité des éthers iodhydriques et l'affinité énergique et efficace de l'iode pour l'argent.

On pourrait être tenté d'attribuer la lenteur de l'action des bases sur les éthers, à ce que la base et l'alcool, dont cette base doit déterminer la formation, ne remplissent point des fonctions chimiques comparables, ce qui doit entraver leur échange réciproque. Mais telle n'est point la cause principale du phénomène; car l'influence de l'insolubilité ne se manifeste pas davantage dans les réactions des alcools sur les éthers formés par d'autres alcools, c'est-à-dire dans les conditions où un principe organique est déplacé par un autre principe dont le rôle lui est entièrement équivalent.

C'est ainsi que l'alcool ordinaire ne déplace point immédiatement la glycérine dans la monochlorhydrine, alors même que cette dernière est dissoute dans l'eau, et malgré l'insolubilité dans ce menstrue de l'éther chlorhydrique qui pourrait se manifester.

Il y a plus : dans un grand nombre de réactions comparables

aux précédentes, les phénomènes peuvent être provoqués suivant un sens tout à fait inverse de celui des solubilités. Par exemple, la chaux, substance insoluble dans l'eau, décompose lentement en présence de l'eau les butyrines, qui n'y sont que peu ou point solubles, et elle les métamorphose en butyrate de chaux et en glycérine, c'est-à-dire en deux corps très-solubles dans le même menstrue. De même la glycérine, bien qu'insoluble dans l'éther benzoïque, le décompose cependant partiellement à 100 degrés, en formant de la benzoïcine et de l'alcool, qui, tous les deux, sont solubles dans l'éther benzoïque.

Les conditions de volatilité ne sont pas mieux vérifiées.

En effet, l'amide oxalique, et les amides en général, traités à froid par la potasse, ne dégagent point d'ammoniaque, malgré la nature gazeuse de cet alcali. S'il se développe cependant à 100 degrés sous l'influence prolongée de la potasse, c'est en vertu d'une action lente et qui est tout aussi efficace dans un vase scellé que dans le vide. De même, l'éther carbonique ne dégage point d'acide carbonique sous l'influence de l'acide chlorhydrique; de même encore, l'alcool n'est point déplacé immédiatement dans les éthers par la glycérine à la température de 100 degrés, quoique cette température soit supérieure à son point d'ébullition.

Au contraire, l'ammoniaque déplace lentement la glycérine dans les valérines et dans les butyrines, en formant des amides, malgré la fixité relative de la glycérine. De même l'oxyde de carbone, malgré son caractère gazeux, s'unit à la potasse pour former un composé fixe, le formiate de potasse.

En général, les réactions en chimie organique paraissent déterminées par des conditions de stabilité toutes particulières et qui dérivent directement des affinités; mais elles sont presque entièrement soustraites aux conditions physiques de volatilité et de solubilité, en raison de la lenteur avec laquelle elles s'effectuent progressivement.

§ 8.

Ces conditions nouvelles sont souvent accusées par les caractères mêmes de la combinaison envisagée au point de vue de la neutralité. Quelques développements sont ici nécessaires.

Le mot *neutralité* exprime un équilibre relatif en vertu du-uel un corps résiste dans des conditions définies à l'action un autre corps qui tend à le décomposer ou à s'unir avec ui (1). C'est ainsi que le sulfate de potasse peut être regardé omme neutre vis-à-vis du principe coloré de la violette, arce qu'il ne cède à ce principe, ni un alcali apte à le verdir, ni un acide capable de le rougir. Il est également neutre vis-à-is de la potasse, car il ne s'y combine point et n'en est point lécomposé. Mais il n'est point neutre vis-à-vis de la baryte, qui peut en déplacer partiellement la potasse, ni vis-à-vis de 'acide sulfurique, qui peut s'y combiner encore, ni vis-à-vis le l'acide phosphorique, qui peut déplacer l'acide sulfurique ous l'influence de la chaleur.

On voit ici que le mot neutralité ne doit pas être entendu ns un sens absolu, car il exprimerait l'indifférence complète ntrer en réaction chimique, laquelle n'est l'attribut d'aucune bstance connue; mais sa signification exprime une résis-nce relative à l'action de certains agents déterminés opérant ns des conditions définies. A cet égard on doit faire une dis-nction essentielle entre la neutralité envisagée au point de e de la résistance d'un composé, formé par l'union de deux rps, à s'unir ultérieurement avec l'un de ses deux compo-nts, et la neutralité envisagée au point de vue de la résistance un composé à se résoudre dans ses composants sous des in-ences déterminées.

Dans l'usage général, un composé défini est dit *neutre* lors-'il ne présente point une aptitude marquée à se combiner ec les alcalis ou avec les acides. En chimie organique, les mposés neutres, autres que les composés salins, et notam-ent les éthers et les corps gras, opposent d'ordinaire une cer-ine résistance à l'action des agents faibles et ne se dissocient oint immédiatement. Par là leur neutralité est même d'ordi-aire plus parfaite que celle des sels proprements dits. Mais elle offre des degrés très-divers et qu'il est essentiel de connaître.

En général, un composé formé par la combinaison de deux principes binaires ou ternaires peut se résoudre de nouveau

(1) Voir Chevreul, *Leçons de Chimie appliquée à la teinture*, t. II, Généralités sur les sels.

aux précédentes, les phénomènes peuvent être provoqués suivant un sens tout à fait inverse de celui des solubilités. Par exemple, la chaux, substance insoluble dans l'eau, décompose lentement en présence de l'eau les butyrines, qui n'y sont que peu ou point solubles, et elle les métamorphose en butyrate de chaux et en glycérine, c'est-à-dire en deux corps très-solubles dans le même menstrue. De même la glycérine, bien qu'insoluble dans l'éther benzoïque, le décompose cependant partiellement à 100 degrés, en formant de la benzoïcine et de l'alcool, qui, tous les deux, sont solubles dans l'éther benzoïque.

Les conditions de volatilité ne sont pas mieux vérifiées.

En effet, l'amide oxalique, et les amides en général, traités à froid par la potasse, ne dégagent point d'ammoniaque, malgré la nature gazeuse de cet alcali. S'il se développe cependant à 100 degrés sous l'influence prolongée de la potasse, c'est en vertu d'une action lente et qui est tout aussi efficace dans un vase scellé que dans le vide. De même, l'éther carbonique ne dégage point d'acide carbonique sous l'influence de l'acide chlorhydrique; de même encore, l'alcool n'est point déplacé immédiatement dans les éthers par la glycérine à la température de 100 degrés, quoique cette température soit supérieure à son point d'ébullition.

Au contraire, l'ammoniaque déplace lentement la glycérine dans les valérines et dans les butyrines, en formant des amides, malgré la fixité relative de la glycérine. De même l'oxyde de carbone, malgré son caractère gazeux, s'unit à la potasse pour former un composé fixe, le formiate de potasse.

En général, les réactions en chimie organique paraissent déterminées par des conditions de stabilité toutes particulières et qui dérivent directement des affinités; mais elles sont presque entièrement soustraites aux conditions physiques de volatilité et de solubilité, en raison de la lenteur avec laquelle elles s'effectuent progressivement.

§ 8.

Ces conditions nouvelles sont souvent accusées par les caractères mêmes de la combinaison envisagée au point de vue de la neutralité. Quelques développements sont ici nécessaires.

Les éthers silicique et borique, un peu plus stables que les corps précédents, sont cependant décomposés très-rapidement par l'eau en alcool et en acides silicique et borique.

L'éther oxalique résiste un peu plus longtemps à l'action de l'eau; mais il se détruit de suite au contact d'une solution alcaline bouillante.

Au contraire, les éthers formés par les acides gras, les éthers butyrique et stéarique, par exemple, ainsi que les stéarines, les margarines, les oléines, etc., sont beaucoup plus stables; car leur décomposition par les alcalis, même à la température de 100 degrés, exige plusieurs heures pour s'accomplir.

Enfin, les éthers formés par l'union de l'éthal et de la cholestérine avec les acides gras, l'éthal stéarique notamment, ne sont point décomposés par les alcalis bouillants, si ce n'est à la suite d'une action progressive prolongée pendant plusieurs jours.

Cette résistance croissante à l'action des réactifs offre sa limite extrême dans certaines combinaisons que l'on n'a point réussi jusqu'ici à dissocier dans les corps au moyen desquels on peut les former. Ainsi le salicylal acétique, formé par l'union de l'acide acétique naissant et de l'aldéhyde salicylique,

$$C^{14}H^6O^4 + C^4H^4O^4 = C^{18}H^8O^6 + H^2O^2,$$

Salicylal. Acide acétique Salicylal acétique.

résiste complétement à l'action des alcalis, même quand cette action est aidée par le concours d'une température voisine du rouge sombre. Dans cet exemple, si les deux composants ne peuvent plus reparaître dans les conditions ordinaires, du moins leur activité chimique caractéristique s'est effacée dans la combinaison, et la neutralité de celle-ci fournit quelque indice sur sa constitution véritable.

Mais on va plus loin encore, car les combinaisons dans lesquelles l'union des composants est aussi intime, peuvent se comporter à leur tour comme des substances unitaires et jouir de propriétés générales tout à fait comparables à celles de leurs composants. C'est ainsi que l'aldéhyde benzoïque et l'aldéhyde acétique, combinés à l'état naissant, produisent l'aldéhyde cinnamique, lequel leur est de tout point comparable :

$$C^4H^4O^2 + C^{14}H^6O^2 = C^{18}H^8O^2 + H^2O^2.$$

Aldéhyde ordinaire. Aldéhyde benzoïque Aldéhyde cinnamique.

dans ses composants; le plus souvent cette résolution s'opère en fixant les éléments de l'eau éliminés lors de la combinaison.

Mais il peut arriver qu'elle devienne de plus en plus difficile, sinon même à peu près impossible, tant que l'on se borne à l'emploi des méthodes d'hydratation directe. Dans ce dernier cas, la combinaison des deux composants est plus intime que dans le premier, et les deux systèmes moléculaires, rendus solidaires dans le composé, ont perdu à peu près toute individualité et se trouvent fondus dans un système unique, comparable de tout point à chacun des systèmes composants : c'est alors que la neutralisation est la plus complète possible.

Entre ces deux groupes extrêmes de phénomènes, on observe tous les degrés intermédiaires, comme on peut le constater en faisant varier la nature et l'énergie des réactifs employés pour dissocier les combinaisons.

Voici quelques exemples propres à marquer ces diverses nuances dans la neutralisation.

L'un des degrés les plus faibles qu'il soit possible de concevoir à cet égard se trouve réalisé dans une combinaison cristalline formée par l'oxyde de carbone et par le protochlorure de cuivre; car il suffit, pour la détruire, de faire agir sur elle l'influence du vide ou celle d'une douce chaleur. On peut rappeler encore un composé de camphre et d'acide nitrique que l'eau dissocie à l'instant, et beaucoup d'autres composés du même ordre.

Auprès de cette classe de corps dont l'instabilité est pour ainsi dire absolue et se manifeste dans toutes les réactions, on peut en citer d'autres, assez stables tant qu'on les envisage isolément, mais qui présentent fort peu de résistance à l'action de certains réactifs essentiels, par exemple à celle de l'eau ou des alcalis. Tels sont les chlorures acides et notamment le chlorure acétique, combinaison d'acide acétique et d'acide chlorhydrique, formée avec élimination d'eau :

$$\underset{\text{Chlorure acétique.}}{C^4H^3ClO^2} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} - H^2O^2.$$

L'eau le résout immédiatement dans ses composants :

$$C^4H^3ClO^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + HCl.$$

Les éthers silicique et borique, un peu plus stables que les corps précédents, sont cependant décomposés très-rapidement par l'eau en alcool et en acides silicique et borique.

L'éther oxalique résiste un peu plus longtemps à l'action de l'eau; mais il se détruit de suite au contact d'une solution alcaline bouillante.

Au contraire, les éthers formés par les acides gras, les éthers butyrique et stéarique, par exemple, ainsi que les stéarines, les margarines, les oléines, etc., sont beaucoup plus stables; car leur décomposition par les alcalis, même à la température de 100 degrés, exige plusieurs heures pour s'accomplir.

Enfin, les éthers formés par l'union de l'éthal et de la cholestérine avec les acides gras, l'éthal stéarique notamment, ne sont point décomposés par les alcalis bouillants, si ce n'est à la suite d'une action progressive prolongée pendant plusieurs jours.

Cette résistance croissante à l'action des réactifs offre sa limite extrême dans certaines combinaisons que l'on n'a point réussi jusqu'ici à dissocier dans les corps au moyen desquels on peut les former. Ainsi le salicylal acétique, formé par l'union de l'acide acétique naissant et de l'aldéhyde salicylique,

$$\underset{\text{Salicylal.}}{C^{14}H^6O^4} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} = \underset{\text{Salicylal acétique.}}{C^{18}H^8O^6} + H^2O^2,$$

résiste complétement à l'action des alcalis, même quand cette action est aidée par le concours d'une température voisine du rouge sombre. Dans cet exemple, si les deux composants ne peuvent plus reparaître dans les conditions ordinaires, du moins leur activité chimique caractéristique s'est effacée dans la combinaison, et la neutralité de celle-ci fournit quelque indice sur sa constitution véritable.

Mais on va plus loin encore, car les combinaisons dans lesquelles l'union des composants est aussi intime, peuvent se comporter à leur tour comme des substances unitaires et jouir de propriétés générales tout à fait comparables à celles de leurs composants. C'est ainsi que l'aldéhyde benzoïque et l'aldéhyde acétique, combinés à l'état naissant, produisent l'aldéhyde cinnamique, lequel leur est de tout point comparable :

$$\underset{\text{Aldéhyde ordinaire.}}{C^4H^4O^2} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque}}{C^{14}H^6O^2} = \underset{\text{Aldéhyde cinnamique.}}{C^{18}H^8O^2} + H^2O^2.$$

C'est encore ainsi que l'acide cinnamique, $C^{18}H^{8}O^{4}$, résulte de l'union de l'aldéhyde benzoïque naissant avec l'acide acétique, auquel il demeure comparable :

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{C^{4}H^{4}O^{4}} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{2}} = \underset{\text{Acide cinnamique.}}{C^{18}H^{8}O^{4}} + H^{2}O^{2}.$$

Non-seulement l'aldéhyde et l'acide cinnamiques ainsi formés se comportent chacun comme un groupement unique et défini, non résoluble en ses générateurs, si ce n'est dans les conditions d'une destruction totale ; mais encore leurs propriétés chimiques ne permettraient point de soupçonner qu'ils diffèrent par leur mode de formation et par leur constitution des aldéhydes et des acides qui concourent à les engendrer.

Les mêmes remarques s'appliquent à l'acide lactique, en tant que formé par la combinaison de l'aldéhyde avec l'acide formique naissant ; à l'acide propionique, en tant que formé par la combinaison de l'alcool et de l'acide formique naissant, etc. ; aux composés nitrés qui résultent de l'action de l'acide nitrique sur les carbures d'hydrogène ; enfin à certains composés sulfuriques.

On a montré ailleurs (1) comment un très-grand nombre de principes organiques, et notamment tous les acides, peuvent être regardés comme formés en vertu de ce genre de combinaison intime et unitaire. Ce qui caractérise de tels composés, ce n'est pas seulement leur résistance aux agents d'hydratation qui tendent à les dissocier ; mais, dans leur production, on voit disparaître les limites imposées en général au nombre d'équivalents des corps qui peuvent se réunir dans la formation des substances complexes et on observe la conservation souvent complète de la fonction chimique de l'un des générateurs.

Dans tout ce qui précède, et pour définir plus nettement les phénomènes, on a raisonné seulement sur les combinaisons organiques qui renferment un acide parmi leurs générateurs : l'action des alcalis sur de tels composés tend en général à déterminer la reproduction de l'acide qui s'y trouve engagé, et la facilité inégale qui préside à cette reproduction

---

(1) T. I, p. 303 et 305.

caractérise immédiatement la nature plus ou moins intime de la combinaison.

Il existe également un grand nombre de composés organiques formés par l'union de générateurs neutres. La formation de ces composés et leur dédoublement offrent les mêmes caractères et la même diversité. Mais dans ce cas la combinaison devient souvent plus difficile à décomposer, et il faut recourir à d'autres agents pour la dissocier, de façon à reproduire, soit ses générateurs, soit deux dérivés simultanés qui répondent respectivement à chacun d'eux. Les éthers mixtes, par exemple, formés par l'union de deux alcools, ne les reforment pas sous l'influence des alcalis; car cette influence ne présente ici rien de spécifique. Mais l'acide sulfurique et l'acide iodhydrique naissant sont plus efficaces, puisqu'ils dédoublent les éthers mixtes et produisent deux éthers correspondants aux deux alcools combinés. On retrouve encore ici des combinaisons plus ou moins intimes sous le double rapport de leur aptitude à reproduire leurs générateurs, et de la disparition de la fonction chimique de ces derniers dans le composé auquel ils donnent naissance.

SECTION III.

DE LA COMBINAISON DES PRINCIPES ORGANIQUES AVEC LES COMPOSÉS BINAIRES ET TERNAIRES EN PARTICULIER.

---

§ 1.

Les combinaisons des principes organiques avec les composés binaires et ternaires peuvent se classer sous les chefs suivants :

1°. Combinaison d'un composé organique avec les éléments de l'eau ou hydratation.

2°. Combinaison avec l'acide chlorhydrique.

3°. Combinaison avec l'acide sulfhydrique.

4°. Combinaison avec l'acide cyanhydrique.

5°. Combinaison avec les oxacides.

6°. Combinaison avec un oxyde basique.

7°. Combinaison avec une base hydrogénée, telle que l'ammoniaque et les alcalis organiques.

8°. Combinaison avec un alcool ou avec un principe analogue.

9°. Combinaison avec un aldéhyde.

10°. Combinaisons diverses.

§ 2.

HYDRATATION.

I. *Caractères généraux des hydrates.*

1. L'hydratation d'un composé organique est tantôt une synthèse, tantôt une analyse.

C'est une synthèse, dans le cas où un principe organique fixe les éléments de l'eau, en produisant un nouveau principe unique et défini.

C'est une analyse, dans le cas où le principe qui s'hydrate donne par là naissance à deux ou à un plus grand nombre de composés nouveaux.

Le second cas se retrouvant dans l'étude des dédoublements, le premier sera seul traité ici. Il comprend comme applications principales la synthèse de la plupart des alcools et celle d'un certain nombre d'acides naturels.

2. Les phénomènes d'hydratation en chimie organique rappellent à beaucoup d'égards ces mêmes phénomènes, tels qu'ils s'observent en chimie minérale. Pour mettre ces analogies dans tout leur jour, on rappellera d'abord que dans la chimie minérale, l'hydratation présente des degrés très-divers sous le rapport de l'énergie des affinités mises en jeu et de la stabilité des combinaisons.

Tous les cas sont compris entre deux limites extrêmes représentées, l'une, par les hydrates peu stables que forment le chlore, l'acide sulfureux, les sels, etc.; l'autre, par les hydrates très-stables qui constituent les acides puissants et les bases alcalines proprement dites. Dans l'intervalle se rangent, d'un côté, certains sels qui retiennent opiniâtrément leurs derniers équivalents d'eau de cristallisation, et d'un autre côté, les acides

et les oxydes faciles à déshydrater, tels que l'acide silicique et les oxydes métalliques.

3. Une série de composés comparables aux précédents existe en chimie organique.

On y rencontre d'abord des hydrates instables : ceux, par exemple, que le sulfure de carbone et l'éther méthylchlorhydrique forment directement avec l'eau ; ces combinaisons sont définies et cristallisées, mais elles se défont sous l'influence d'une température à peine supérieure à zéro.

On connaît des sels, des acides et des bases organiques, capables de cristalliser en s'unissant à une certaine proportion d'eau, et susceptibles de perdre cette eau, tantôt aisément et par simple efflorescence, sous l'influence du vide ou d'une légère chaleur, tantôt avec difficulté et sous l'influence d'une température qui peut s'élever jusqu'au voisinage des limites auxquelles le sel se décompose.

Beaucoup de composés neutres, autres que les sels, les acides et les bases, peuvent aussi s'unir à une certaine proportion d'eau de cristallisation qu'ils perdent sous l'influence de la chaleur, et qu'ils reprennent directement et sans grande difficulté. Tels sont la tréhalose, $C^{12}H^{11}O^{11} + 2\,Aq$, la glucose ordinaire, $C^{12}O^{12}O^{12} + 2\,Aq$, la cholestérine, $C^{52}H^{44}O^{2} + 2\,Aq.$, etc.

Cette faculté d'hydratation se manifeste à des degrés très-divers dans les composés organiques; elle s'accompagne parfois de modifications dans leur état moléculaire douées d'une certaine permanence ; et il est difficile de tracer la limite entre les hydrates peu stables, qui ne diffèrent pour ainsi dire en rien des corps déshydratés, et les composés qui engendrent d'autres principes essentiellement distincts, en fixant les éléments de l'eau.

Tous ces phénomènes sont fort délicats, mais les hydrates peu stables tiennent en général une place secondaire dans les problèmes de synthèse ; il est presque toujours facile de former de semblables hydrates, et il n'est utile d'en tenir compte que lorsqu'il s'agit de reproduire certains détails observés dans l'étude des combinaisons naturelles.

4. Les hydrates stables jouent un rôle bien plus important, car ils sont fort distincts de leurs générateurs par leurs pro-

priétés et souvent même par leur fonction chimique. Ce sont ceux qui résultent de la fixation des éléments de l'eau sur les acides anhydres ou hydratés, sur les aldéhydes, sur les éthers simples, sur les carbures d'hydrogène et sur quelques-uns des composés complexes obtenus par l'union des corps précédents combinés deux à deux.

Les types des formules qui expriment ces hydratations ont été développés dans le premier volume de cet ouvrage. Il suffira de les résumer ici, en les envisageant au point de vue de leurs effets les plus généraux, c'est-à-dire de la formation des acides, des alcools et des principes sucrés.

II. *Formation des acides.*

1. Les acides peuvent s'obtenir par l'hydratation des acides anhydres, des autres acides hydratés et des corps analogues ; par celle des aldéhydes ; enfin par l'hydratation de diverses combinaisons amidées, etc.

2. Un grand nombre d'oxacides anhydres se combinent directement avec l'eau, tantôt à froid et presque immédiatement, ce qui arrive généralement avec les acides volatils et monobasiques, par exemple, avec les acides acétique et butyrique anhydres :

$$\underset{\text{Acide acétique anhydre.}}{C^4H^3O^3} + HO = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4},$$

tantôt sous l'influence d'une chaleur plus ou moins intense et prolongée, ce qui est nécessaire avec les acides fixes et surtout avec les acides polybasiques, tels que les acides tartrique et camphorique anhydres :

$$\underset{\text{Acide tartrique anhydre.}}{C^8H^4O^{10}} + 2HO = \underset{\text{Acide tartrique.}}{C^8H^6O^{12}}.$$

Une température de 100 degrés suffit en général pour effectuer ces hydratations ; mais on peut souvent les accélérer en chauffant les acides anhydres avec de l'eau à une température de 200 ou de 300 degrés, suivant la stabilité des corps sur lesquels on opère.

Lorsque l'hydratation est successive, il peut arriver que

l'acide anhydre ne reprenne pas immédiatement les propriétés de l'acide hydraté, surtout si ce dernier est polybasique; mais il traverse d'abord toute une série d'états intermédiaires. C'est ce qui arrive, par exemple, à l'acide tartrique anhydre redissous dans l'eau, comme on peut s'en assurer en examinant les variations de son pouvoir rotatoire, et même ses réactions vis-à-vis des sels terreux, qu'il ne précipite pas encore dans les premiers moments qui suivent sa dissolution. Pour donner à ces phénomènes leur véritable caractère, il suffira de dire qu'ils rappellent à certains égards les observations relatives aux acides phosphorique, pyrophosphorique et métaphosphorique.

3. Au lieu de combiner directement les éléments de l'eau avec les acides anhydres, on peut opérer l'hydratation par des méthodes indirectes, en unissant l'acide anhydre avec un alcali, puis en décomposant par un autre acide le sel produit d'abord. On détermine ainsi la formation de l'acide, en vertu du rôle antagoniste qu'il tend à affecter vis-à-vis de la base mise en œuvre. On sait que c'est par cet artifice que l'on réussit à hydrater l'acide silicique. Il est également efficace en chimie organique, et il ne s'applique pas seulement à la régénération des acides hydratés au moyen des acides anhydres; mais il est aussi employé pour transformer en acides divers composés qui en diffèrent par les éléments de l'eau, sans jouer cependant le même rôle que les acides anhydres, dont ils s'écartent tout à fait par leurs propriétés et par leurs réactions.

Ainsi, par exemple, l'oxyde de carbone peut se changer en acide formique en s'unissant aux éléments de l'eau. La métamorphose ne s'opère point directement; mais elle exige l'intervention de l'hydrate de potasse, soit à la température ordinaire, soit, et plus aisément, avec le concours de la chaleur:

$$C^2O^2 + KO, HO = C^2HKO^4.$$

Il suffit de décomposer ensuite par un acide le formiate de potasse pour obtenir l'acide formique. C'est là un exemple caractéristique de synthèse par hydratation.

4. Des méthodes indirectes analogues à la précédente permettent de métamorphoser certains acides hydratés en des

acides nouveaux qui en sont complétement distincts par leurs propriétés et par celles de leurs sels, de leurs amides, de leurs éthers, en un mot de toutes leurs combinaisons. Tel est le caractère de la transformation des acides maléique et fumarique, tous deux représentés par la formule $C^8H^4O^8$, dans un acide naturel, l'acide malique, $C^8H^6O^{10}$, qui n'en diffère que par les éléments de l'eau :

$$\underset{\text{Acide fumarique.}}{C^8H^4O^8} + H^2O^2 = \underset{\text{Acide malique.}}{C^8H^6O^{10}}.$$

La relation est d'autant plus étroite, que l'acide fumarique et l'acide maléique peuvent être formés réciproquement par la déshydratation de l'acide malique. Leur hydratation ne s'opère point directement, mais par l'intermédiaire d'une suite de combinaisons tout à fait spéciales. En voici le détail (1).

Le fumarate acide d'ammoniaque, $C^8H^4O^8, AzH^3$, décomposé par la chaleur, perd les éléments de l'eau et forme le composé $C^8H^4AzO^5$, lequel est isomérique avec celui que forme dans les mêmes conditions le bimalate d'ammoniaque.

Or ce composé $C^8H^4AzO^5$, bouilli avec une dissolution aqueuse d'acide chlorhydrique, fixe les éléments de l'eau, en produisant du chlorhydrate d'acide aspartique, $C^8H^7AzO^8, HCl$:

$$C^8H^4AzO^5 + 3HO + HCl = C^8H^7AzO^8, HCl.$$

L'acide aspartique, isomère de l'acide malamique, peut à son tour, sous l'influence de l'acide nitreux, perdre les éléments de l'ammoniaque et fixer les éléments de l'eau :

$$\underset{\text{Acide aspartique}}{C^8H^7AzO^8} + AzO^3 = \underset{\text{Acide malique.}}{C^8H^6O^{10}} + Az^2 + HO,$$

c'est-à-dire

$$\underset{\text{Acide aspartique.}}{C^8H^7AzO^8} + H^2O^2 = \underset{\text{Acide malique.}}{C^8H^6O^{10}} + AzH^3,$$

d'où résulte en définitive l'acide malique, formé par l'hydrata-

---

(1) *Voir* t. I, p. 341.

tion de l'acide fumarique, c'est-à-dire un acide naturel produit par la transformation d'un autre acide naturel.

Ce fait rappelle la métamorphose des acides métaphosphorique et pyrophosphorique en acide phosphorique ordinaire sous l'influence des alcalis, avec cette différence pourtant que les trois acides phosphoriques possèdent des capacités de saturation différentes, tandis que les acides malique et fumarique sont tous deux bibasiques.

Une relation semblable existe entre la formule de l'acide aconitique, $C^{12}H^6O^{12}$, et celle de l'acide citrique, $C^{12}H^8O^{14}$, lesquels diffèrent par les éléments de l'eau et sont tous les deux tribasiques. Le premier résulte en effet de la déshydratation de l'acide citrique; mais on n'a point réussi jusqu'à présent à renverser les conditions de sa formation de façon à revenir de l'acide aconitique à l'acide citrique. On n'a point davantage cherché à régénérer l'acide cholalique, $C^{48}H^{40}O^{10}$, avec l'acide choloïdique, $C^{48}H^{38}O^8$, qui résulte de sa déshydratation.

Tels sont les principaux cas dans lesquels il existe une relation analytique définie entre un acide organique et un autre acide produit par sa déshydratation, relation qui suggère à l'instant une entreprise synthétique réciproque.

On peut signaler en outre une vingtaine d'acides organiques dont les formules ne diffèrent de celles de certains autres acides correspondants que par les éléments de l'eau. Ainsi, par exemple, l'acide mellique renferme 4 équivalents d'eau de moins que l'acide tartrique; l'acide coménique, 2 équivalents de moins que l'acide aconitique; celui-ci, 2 équivalents de moins que l'acide citrique, et ce dernier, 2 équivalents de moins que les acides saccharique et mucique; l'acide salicylique diffère de l'acide quinique par 6 équivalents d'eau, et fournit dans certains cas les mêmes produits de décomposition; l'acide cinnamique contient 2 équivalents d'eau de moins que l'acide phlorétique, etc. Il serait facile de dresser le tableau complet de ces rapprochements, en comparant les listes d'acides données dans le premier volume, et il est vraisemblable que cette comparaison deviendra l'origine de nouvelles formations synthétiques.

3. Les aldéhydes peuvent, dans certains cas, fixer les élé-

ments de l'eau et se métamorphoser en acides proprement dits.

C'est ce qui arrive dans la transformation du glyoxal en acide glycollique :

$$\underset{\text{Glyoxal.}}{C^4H^2O^4} + H^2O^2 = \underset{\text{Acide glycollique.}}{C^4H^4O^6},$$

de la coumarine en acide coumarique :

$$\underset{\text{Coumarine.}}{C^{18}H^8O^4} + H^2O^2 = \underset{\text{Acide coumarique.}}{C^{18}H^{10}O^6},$$

et de l'aldéhyde camphorique (camphre ordinaire) en acide campholique :

$$\underset{\text{Camphre.}}{C^{20}H^{16}O^2} + H^2O^2 = \underset{\text{Acide campholique.}}{C^{20}H^{18}O^4}.$$

Cette hydratation ne s'opère pas directement, si ce n'est peut-être avec le glyoxal; mais elle se produit sous l'influence des alcalis minéraux, qui provoquent la formation de l'acide. Leur action atteint aisément le but avec le glyoxal; elle y arrive plus difficilement avec la coumarine, et elle n'est efficace vis-à-vis du camphre qu'avec le concours d'une température très-élevée et longtemps prolongée.

Le changement de fonction chimique subi par les aldéhydes dans ces conditions est très-digne d'intérêt.

6. C'est encore en vertu de phénomènes tout à fait du même ordre que l'on transforme en acides, par voie d'hydratation, l'isatine et l'alloxane, composés amidés dont les réactions sont comparables sous beaucoup de rapports à celles des aldéhydes :

$$\underset{\text{Isatine.}}{C^{16}H^5AzO^4} + KO,\ HO = \underset{\text{Isatate.}}{C^{16}H^6AzKO^6}.$$

Ces deux changements s'opèrent très-facilement sous l'influence des alcalis.

La métamorphose de l'alloxane en acide alloxanique :

$$\underset{\text{Alloxane}}{C^8H^2Az^2O^8} + H^2O^2 = \underset{\text{Acide alloxanique.}}{C^8H^4Az^2O^{10}},$$

est d'autant plus remarquable, que l'alloxane cristallisée retient à froid et même à 100 degrés une proportion d'eau de cristal-

lisation égale à celle à laquelle elle doit s'unir pour constituer l'acide alloxanique; cependant ces deux substances remplissent une fonction chimique essentiellement différente.

Des changements analogues se rencontrent assez souvent dans l'histoire des amides, et précèdent parfois leur dédoublement définitif en ammoniaque, ou en alcali analogue, et en principe oxygéné.

7. On peut se demander quelle est la limite de l'hydratation en vertu de laquelle se forment les acides organiques, c'est-à-dire combien d'équivalents d'eau on peut fixer sur un corps apte à devenir acide par suite de cette fixation (1). Distinguons cette limite, telle qu'on peut la concevoir à priori, de celle qui a été déterminée par les expériences.

A priori, la limite pourrait être étendue jusqu'à celle de la proportion maxima d'hydrogène et d'oxygène que peut renfermer un acide organique. Or si l'on examine la liste de ces acides, il est facile de reconnaître qu'aucun d'eux ne contient un nombre d'équivalents d'hydrogène supérieur au nombre d'équivalents du carbone; dans aucun d'ailleurs la somme des équivalents de l'hydrogène et de l'oxygène n'excède de plus de deux unités le double du nombre d'équivalents du carbone. Ceci suffit pour définir la limite absolue dont il s'agit.

Mais cette limite théorique de l'hydratation n'est presque jamais atteinte par l'expérience. En fait, la proportion d'eau fixée dans la production d'un acide ne dépasse point, en général, 2 équivalents, comme on le voit par l'hydratation de l'acide tartrique anhydre, du lactide, du camphre et de l'oxyde de carbone. Dans un seul cas, on réussit à fixer 4 équivalents d'eau; c'est quand il s'agit de l'acide fumarique anhydre, lequel, en traversant deux phases successives d'hydratation, devient de l'acide malique :

$$\left\{\begin{array}{l}\underset{\text{Acide fumarique anhydre.}}{C^8H^2O^6} + H^2O^2 = \underset{\text{Acide fumarique.}}{C^8H^4O^8}, \\ \underset{\text{Acide fumarique}}{C^8H^4O^8} + H^2O^2 = \underset{\text{Acide malique.}}{C^8H^6O^{10}}.\end{array}\right.$$

(1) On ne parle point ici de l'eau de cristallisation proprement dite.

III. *Formation des alcools et des principes sucrés.*

1. Les alcools résultent de l'hydratation des carbures d'hydrogène et des éthers simples; les principes sucrés dérivent d'une manière analogue de divers composés oxygénés, tels que le ligneux, l'amidon, etc., tous neutres comme les principes qu'ils engendrent. De là une multitude de synthèses et de formations artificielles qui ont été déjà énumérées dans le cours de cet ouvrage. On va rappeler en quelques mots leur mécanisme.

2. L'hydratation des carbures d'hydrogène s'opère par voie indirecte, en passant par l'intermédiaire d'un composé sulfurique ou chlorhydrique. Elle n'a encore été réalisée qu'avec les carbures de la formule $C^{2n}H^{2n}$,

$$\underset{\text{Propylène.}}{C^6H^6} + HCl = \underset{\text{Éther propylchlorhydrique}}{C^6H^7Cl},$$

$$\underset{\text{Éther propylchlorhydrique.}}{C^6H^7Cl} + H^2O^2 - HCl = \underset{\text{Alcool propylique}}{C^6H^8O^2},$$

et avec l'essence de térébenthine, $C^{20}H^{16}$.

La métamorphose des premiers carbures en alcools a été développée ailleurs (t. I, p. 102-121); le choix des corps qui servent d'intermédiaires, c'est-à-dire des acides sulfurique et chlorhydrique, est déterminé par la fonction chimique des alcools.

Quant au carbure $C^{20}H^{16}$ (1), on l'unit d'abord à l'acide chlorhydrique dans des conditions spéciales, de façon à produire un dichlorhydrate, $C^{20}H^{16}\,2HCl$ (2), métamorphosable par les alcalis dans un monohydrate, $C^{20}H^{16}HO$, réactions dont la marche est analogue à la précédente.

On peut encore hydrater le même carbure dans des conditions toutes particulières et dont l'étude n'est point sans intérêt. En effet, l'essence de térébenthine, $C^{20}H^{16}$, abandonnée à froid au contact de l'acide nitrique, fixe lentement les éléments

---

(1) Sur les relations des hydrates de ce carbure avec les alcools diatomiques. *voir* t. I, p. 435 et 450.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 223; 1853

de l'eau et forme un hydrate liquide, $C^{20}H^{18}O^{2}$, et un hydrate cristallisé, $C^{20}H^{20}O^{4} + 2\,Aq$ (1).

3. L'hydratation des éthers simples peut s'opérer par voie directe, comme le mannide, la mannitane et l'éther glycolique en offrent des exemples :

$$\underset{\text{Mannide.}}{C^{12}H^{10}O^{8}} + 2H^{2}O^{2} = \underset{\text{Mannite.}}{C^{12}H^{14}O^{12}}.$$

L'eau agit ici à froid et avec le concours du temps. Avec l'éther glycolique l'action s'opère rapidement à la température de 100 degrés.

Mais l'hydratation directe ne réussit point vis-à-vis de l'éther ordinaire et des corps analogues. On y supplée, en combinant d'abord l'éther simple avec un oxacide, sous l'influence de la chaleur, puis en décomposant cette première combinaison (2), de façon à régénérer l'alcool.

Une méthode différente et beaucoup plus particulière est nécessaire pour changer les hydrates les moins oxygénés de l'essence de térébenthine dans celui qui renferme la plus forte proportion d'eau. Le monohydrate, $C^{20}H^{17}O$, doit être mis en contact avec l'acide nitrique froid et l'alcool, ce qui le métamorphose à la longue, dans le tétrahydrate, $C^{20}H^{20}O^{4}$. Quant au dihydrate, $C^{20}H^{18}O^{2}$, on le change d'abord en dichlorhydrate, $C^{20}H^{16}Cl^{2}$, par l'action de l'acide chlorhydrique ; du dichlorhydrate, on passe au monohydrate par les alcalis, puis, de ce dernier, au tétrahydrate.

Ces détours montrent toute la difficulté que présentent les problèmes d'hydratation dès qu'il s'agit d'un composé un peu délicat.

4. Pendant que ces changements s'opèrent, l'état moléculaire du carbure primitif se modifie de plus en plus, et si on cherche à le reproduire avec les hydrates qui en dérivent, on obtient un corps doué de la même composition, mais qui n'est pas toujours identique avec le carbure d'hydrogène primitif. Tandis que l'éthylène régénéré au moyen de l'alcool est identique avec l'éthylène générateur de ce même alcool ; au con-

(1) *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. XXIX, p. 28 et 32 ; 1856.

(2) *Voir* t. I, p. 128.

traire, l'essence de térébenthine ne reparaît plus avec ses propriétés primitives. Entre autres caractères qui disparaissent à la suite de son hydratation, on peut citer le pouvoir rotatoire dont elle est douée; il ne se retrouve, ni dans plusieurs de ses hydrates, ni dans le carbure d'hydrogène qui résulte de leur déshydratation consécutive.

5. On peut rapprocher des changements précédents les phénomènes en vertu desquels se forment les glucoses, ces principes analogues aux alcools polyatomiques. Il suffit de rappeler comment l'hydratation de l'amidon, du ligneux, de la dextrine, de la tréhalose, etc., change ces principes en glucose ordinaire :

$$\underset{\text{Amidon.}}{C^{12}H^{10}O^{10}} + H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}},$$

$$\underset{\text{Tréhalose.}}{C^{12}H^{11}O^{11}} + HO = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}},$$

comment l'inuline devient de la lévulose, etc. De là résulte la formation artificielle de plusieurs glucoses naturelles.

Ces derniers changements s'opèrent sous l'influence du contact des acides dilués, à 100 degrés, ou même à froid; ils ont également lieu par l'action des ferments. Enfin, ils s'accompagnent, au même titre que l'hydratation de l'essence de térébenthine, d'une altération profonde dans l'état moléculaire du corps générateur.

6. La limite des proportions d'eau qui peuvent être fixées lors de la formation des alcools est définie à priori par ce fait qu'un alcool renferme au plus un nombre d'équivalents d'hydrogène supérieur de deux unités au nombre d'équivalents de son carbone, et un nombre d'équivalents d'oxygène et d'hydrogène dont la somme est tout au plus supérieure de deux unités au double du nombre d'équivalents de carbone. Il y a plus : dans aucun cas connu avec certitude, le nombre d'équivalents d'oxygène d'un alcool n'est supérieur au nombre d'équivalents de son carbone. Ceci suffit pour préciser la limite absolue dont il s'agit.

Mais si l'on déduit cette limite de l'expérience, on la trouve d'ordinaire beaucoup plus étroite; car la fixation des éléments de l'eau sur un carbure ou sur un éther simple ne dépasse

point, en général, 2 équivalents, si ce n'est dans le cas du carbure $C^{20}H^{16}$ et du mannide, $C^{12}H^{10}O^{8}$, lesquels peuvent fixer jusqu'à 4 équivalents d'eau.

§ 3.

COMBINAISONS AVEC L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET LES ACIDES ANALOGUES.

I. *Combinaisons chlorhydriques.*

1. La combinaison des principes organiques avec les hydracides joue un rôle essentiel dans la synthèse. Ce rôle est une conséquence de l'énergie des affinités des hydracides, agents bien plus efficaces que l'eau dans la plupart des métamorphoses.

C'est en raison de cette énergie que les composés chlorhydriques peuvent servir d'intermédiaires à la formation des alcools, les éléments de l'hydracide se fixant tout d'abord sur un carbure d'hydrogène, puis étant remplacés ultérieurement par les éléments de l'eau.

Les mêmes composés concourent également à un grand nombre de phénomènes d'hydrogénation, les éléments de l'eau se trouvant remplacés par ceux d'un hydracide, puis l'élément halogène par de l'hydrogène, comme on a pu le voir dans la métamorphose des acides en aldéhydes et dans la production du formène au moyen de l'alcool méthylique.

Enfin ces mêmes combinaisons interviennent dans certaines oxydations, suivant un mécanisme inverse, le chlore remplaçant l'hydrogène, pour être ensuite éliminé sous la forme d'un hydracide, lequel est lui-même remplacé par les éléments de l'eau : la transformation du gaz des marais en alcool méthylique et celle de l'aldéhyde benzoïque en acide benzoïque en fournissent des exemples.

2. Ce qui fait l'importance des combinaisons chlorhydriques, c'est qu'elles peuvent être obtenues au moyen de la plupart des principes organiques et notamment au moyen des carbures alcooliques, des alcools, des alcalis, des oxydes métalliques complexes, des amides, des acides, enfin des aldéhydes, des acétones et des phénols. On ne reviendra pas sur les rapports

généraux suivant lesquels s'opèrent de telles combinaisons, car ils ont été exposés ailleurs avec développement; mais on juge nécessaire de donner quelques nouveaux détails sur leur mécanisme.

3. Ce mécanisme est comparable à la formation des chlorhydrates et des chlorures minéraux. On sait en effet que l'acide chlorhydrique et les hydracides s'unissent à l'ammoniaque intégralement, en produisant un chlorhydrate ou un composé du même ordre :

$$HCl + AzH^3 = AzH^3, HCl.$$

Ils se combinent aux oxydes basiques, avec élimination des éléments de l'eau, en engendrant des chlorures salins ou des composés analogues :

$$HCl + PbO = PbCl + HO,$$
$$HCl + KO, HO = KCl + 2HO.$$

Les mêmes phénomènes s'observent en chimie organique, et ils donnent lieu à la même distinction. Parlons d'abord du premier groupe de combinaisons.

4. L'union de l'acide chlorhydrique est intégrale et directe avec les alcalis hydrogénés, les amides, les carbures alcooliques et les aldéhydes. Voici quelques détails.

1°. La combinaison est immédiate avec les alcalis hydrogénés :

$$\underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Phénolammine.}}{C^{12}H^7Az} = C^{12}H^7Az, HCl,$$

et avec un grand nombre d'amides qui jouent un rôle analogue, tels que l'urée, la glycollammine, l'acétamide, l'asparagine, l'acide aspartique, le nitrile benzoïque, l'acide cyanhydrique, etc. On obtient ainsi des chlorhydrates qui se prêtent aisément aux phénomènes de double décomposition et qui sont précipités par le nitrate d'argent, à la manière du chlorhydrate d'ammoniaque.

Les chlorhydrates des alcalis proprement dits sont comparables de tous points avec le sel ammoniac. Mais la plupart de ceux que forment les autres amides sont moins stables, car l'eau suffit pour les dédoubler.

2°. Les carbures compris dans la formule $C^{2n}H^{2n}$, ainsi que

l'essence de térébenthine et ses isomères représentés par la formule $C^{20}H^{16}$, peuvent se combiner intégralement et directement avec les hydracides formés par les corps halogènes.

Cette combinaison est lente et progressive, si l'on opère avec les carbures alcooliques; ils forment ainsi des éthers chlorhydriques :

$$\underset{\text{Propylène.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} = \underset{\text{Éther propylchlorhydrique}}{C^6H^7Cl.}$$

L'essence de térébenthine produit, suivant les conditions, tantôt, et presque immédiatement, deux monochlorhydrates isomères : $C^{20}H^{16}, HCl$, l'un liquide, l'autre cristallisé; tantôt, et plus lentement, un dichlorhydrate tout différent, $C^{20}H^{16}, 2HCl$; tantôt enfin, lorsqu'elle est dissoute dans certains menstrues, une combinaison du dichlorhydrate avec l'un ou l'autre des monochlorhydrates (1).

On rappellera que le monochlorhydrate cristallisé est un éther de l'alcool campholique, $C^{20}H^{18}O^2$, et que le dichlorhydrate répond à un composé plus oxygéné, $C^{20}H^{20}O^4$, qui paraît comparable à un alcool diatomique.

Ceci montre comment un même carbure peut devenir à la fois, par voie d'hydratation, l'origine d'un alcool monoatomique et d'un alcool diatomique, non sans éprouver des changements plus ou moins profonds dans son état moléculaire.

Quoi qu'il en soit, ces divers chlorhydrates, formés par des carbures d'hydrogène, sont analogues au chlorhydrate d'ammoniaque, au point de vue de l'équation qui exprime leur composition. Ils peuvent être formés de même par deux gaz unis à volumes égaux :

$$AzH^3 + HCl = AzH^3, HCl,$$
$$C^6H^6 + HCl = C^6H^6, HCl.$$

Mais les analogies entre ces composés et les chlorhydrates salins ne vont pas plus loin que les formules; car les premiers s'écartent tout à fait des seconds par la lenteur de leur formation, par leurs propriétés éthérées, enfin parce qu'ils ne se prêtent point immédiatement aux phénomènes de double dé-

(1) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 223; 1853.

composition. Leur neutralité relative est comparable à celle des éthers; elle mérite d'autant plus d'être remarquée qu'elle fait exception aux relations ordinaires entre la capacité de saturation d'un composé et celle des acides qui concourent à le former (t. I, p. 356). Ici l'hydracide s'unit au carbure sans qu'il y ait élimination d'eau; et cependant il perd son caractère acide tout aussi complétement que s'il s'était combiné à un alcool avec séparation de 2 équivalents d'eau.

Jusqu'à ce jour les carbures d'hydrogène compris dans les autres séries n'ont point été unis avec les hydracides. La naphtaline, la benzine et les carbures $C^{2n}H^{2n-6}$, le formène et les carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, semblent même se refuser complétement à former de semblables combinaisons. Cependant, en se fondant sur les épreuves analytiques, on peut espérer unir avec les hydracides, par voie directe ou indirecte, sinon ces carbures eux-mêmes, du moins certains de leurs dérivés, et notamment les divers composés chlorés fournis par la décomposition des chlorures d'hydrogènes carbonés.

Non-seulement cette union est probable avec les dérivés de l'éthylène, et surtout avec l'éthylène chloré :

$$\underset{\text{Éthylène chloré.}}{C^4H^3Cl} = \underset{\text{Chlorure d'éthylène.}}{C^4H^4Cl^2} - HCl,$$

avec l'éthylène bichloré, $C^4H^2Cl^2$, trichloré, C^4HCl^3, etc; mais on peut espérer la réaliser avec la naphtaline chlorée :

$$\underset{\text{Naphtaline chlorée}}{C^{20}H^7Cl} = \underset{\text{Chlorure de naphtaline.}}{C^{20}H^8Cl^2} - HCl,$$

avec la naphtaline bichlorée, trichlorée, etc. :

$$\underset{\text{Naphtaline bichlorée.}}{C^{20}H^6Cl^2} = \underset{\text{Bichlorure de naphtaline.}}{C^{20}H^8Cl^4} - 2HCl.$$

avec la benzine chlorée, bichlorée, etc.

Toutes ces réactions sont d'autant plus vraisemblables, que les produits qui doivent en résulter existent réellement, et qu'il suffira, pour les obtenir par cette voie, de renverser les métamorphoses analytiques qui les ont engendrés.

3°. L'acide chlorhydrique peut s'unir directement et intégralement avec divers composés oxygénés et principalement

avec certains aldéhydes; par exemple avec le camphre, avec l'aldéhyde allylique, avec le quinon, etc.

Ces chlorhydrates sont peu stables et cèdent aisément leur acide aux réactifs :

$$C^6H^4O^2 + HCl = C^6H^4O^2, HCl.$$

Aldéhyde allylique. Chlorhydrate (1).

Le même acide s'unit directement avec l'éther glycolique sans élimination d'eau, en reproduisant du glycol monochlorhydrique.

Dans aucun cas connu, la proportion d'acide chlorhydrique fixée directement et intégralement sur une substance organique ne dépasse 2 équivalents.

4. A côté des combinaisons précédentes opérées directement et sans élimination d'eau, il existe un grand nombre de composés formés suivant un mécanisme analogue à celui des chlorures minéraux. Ces combinaisons résultent de la réaction de l'hydracide libre ou naissant sur un composé oxygéné qui échange tout ou partie de son oxygène contre du chlore, avec séparation des éléments de l'eau.

Elles s'obtiennent avec les oxydes métalliques complexes, les alcools, les aldéhydes, les acétones, les phénols, les acides et généralement avec presque tous les principes oxygénés simples et suffisamment stables.

Leur formation repose sur trois méthodes distinctes, savoir: l'action directe des hydracides libres, l'action des hydracides naissants, enfin l'action du chlore sur un composé plus hydrogéné que celui dont on cherche à préparer la combinaison chlorhydrique. Cette dernière méthode rentre dans la fixation du chlore, en tant que corps simple, sur les substances organiques; elle sera traitée ailleurs avec développement.

1°. L'action directe de l'acide chlorhydrique sur les oxydes métalliques complexes s'exerce immédiatement et forme des chlorures analogues de tous points aux chlorures minéraux :

$$C^4H^5SnO + HCl = C^4H^5SnCl + HO.$$

Oxyde de stannéthyle. Chlorure de stannéthyle.

---

(1) A. Geuther et Cartmell, *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CXII, p. 3; 1859.

2°. Par l'action directe de l'acide chlorhydrique sur les alcools, avec le concours du temps, auquel on joint d'ordinaire celui de la chaleur, on obtient les éthers chlorhydriques :

$$\underset{\text{Acide chlorhydrique}}{HCl} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} = \underset{\text{Éther chlorhydrique.}}{C^4H^5Cl} + H^2O^2,$$

$$\underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl} + \underset{\text{Glycerine.}}{C^6H^8O^6} = \underset{\text{Dichlorhydrine.}}{C^6H^6Cl^2O^2} + 2H^2O^2.$$

La même action s'exerce sur les éthers simples :

$$\underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Éther.}}{C^4H^5O} = \underset{\text{Éther chlorhydrique.}}{C^4H^5Cl} + HO.$$

Enfin l'aldéhyde ordinaire, sous la même influence, fournit un dérivé chlorhydrique, en perdant 1 équivalent d'eau :

$$\underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} = \underset{\text{Aldéhyde chlorhydrique.}}{C^4H^4ClO} + HO.$$

3°. Au lieu d'employer l'hydracide libre, il est souvent préférable de le faire agir à l'état naissant.

C'est ainsi que l'on obtient en chimie minérale l'oxychlorure chromique, CrO^2Cl, en faisant agir sur le bichromate de potasse un mélange de chlorure de sodium et d'acide sulfurique, c'est-à-dire un mélange équivalent à l'acide chlorhydrique naissant, au point de vue de la formation de cet oxychlorure :

$$\left\{\begin{array}{ll} CrO^3 + HCl & = CrO^2Cl + HO, \\ CrO^3 + NaCl + SO^3 & = CrO^2Cl + NaO, SO^3. \end{array}\right.$$

On sait que les fluorures de bore et de silicium s'obtiennent de même, soit par l'action directe de l'acide fluorhydrique, soit par la réaction d'un mélange d'acide sulfurique et de fluorure de calcium sur les acides borique et silicique :

$$\left\{\begin{array}{ll} BO^3 + 3HF & = BF^3 + 3HO, \\ BO^3 + 3(CaF + SO^3, HO) & = BF^3 + 3HO + 3(CaO, SO^3). \end{array}\right.$$

Les mêmes artifices s'appliquent à la préparation des chlorhydrates organiques, et l'on peut recourir avec avantage, dans leur formation, à l'action d'un mélange d'acide sulfurique et de chlorure de sodium.

C'est en vertu des mêmes idées que l'on fait intervenir dans le même but l'action plus efficace encore des chlorures formés

par les métalloïdes. En effet, ces derniers chlorures sont facilement décomposables par l'eau, avec régénération d'un oxacide correspondant et d'acide chlorhydrique, c'est-à-dire, en définitive, avec substitution de l'oxygène au chlore qui était ombiné avec le métalloïde :

$$PCl^5 + 5HO = PO^5 + 5HCl.$$

Ils agissent d'une manière analogue sur les matières organiques oxygénées, et ils produisent le déplacement successif de tout ou partie de cet oxygène qui se trouve remplacé par du chlore, suivant un mécanisme comparable à celui qui vient d'être signalé. C'est ainsi que l'on peut transformer à l'instant les alcools dans les éthers chlorhydriques correspondants :

$$2PCl^5 + 5C^4H^6O^2 = 2PO^5 + 5C^4H^5Cl + 5HCl.$$

Pour produire ces effets, les chlorures et oxychlorures de phosphore sont les plus efficaces entre tous les composés analogues.

Le perchlorure de phosphore donne lieu à une remarque essentielle; généralement il ne perd pas immédiatement tout son chlore dans la réaction, mais il en cède seulement 2 équivalents :

$$\underset{\text{Perchlorure de phosphore}}{PCl^5} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} = \underset{\text{Oxychlorure acétique.}}{C^4H^3ClO^2} + \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PCl^3O^2} + HCl,$$

et se change en oxychlorure de phosphore. Ce dernier est lui-même susceptible d'exercer ultérieurement une action semblable à celle du perchlorure, mais avec moins de promptitude et d'énergie.

4°. On augmente encore l'efficacité du perchlorure de phosphore et des chlorures acides, en substituant, au composé organique sur lequel on opère, sa combinaison avec une base, par exemple, en remplaçant l'acide acétique hydraté par l'acétate de soude. Dans quelques circonstances on substitue même à un acide son éther, lequel, sous l'influence de l'acide chlorhydrique naissant, fournit à la fois un chlorure acide et un éther chlorhydrique.

En résumé, l'emploi des chlorures de phosphore est d'une application extrêmement générale; il réussit toutes les fois que

les composés organiques possèdent une stabilité suffisante pour résister à l'énergie des acides chlorhydrique et phosphorique mis en jeu dans la métamorphose. Mais les substances peu stables, les sucres notamment, sont détruites par l'emploi des chlorures de phosphore, ce qui rend l'usage de tels réactifs impossible dans cette circonstance.

5. On doit se demander combien d'équivalents d'acide chlorhydrique on peut unir avec une matière organique oxygénée et quelles sont les relations entre la proportion maxima de l'hydracide fixé et celle de l'eau éliminée.

En général, un alcool ou un phénol, pour chaque double équivalent d'eau qu'il perd, gagne au plus 1 équivalent simple d'acide chlorhydrique.

Un aldéhyde, un acétone et un oxacide anhydre peuvent gagner autant d'équivalents d'hydracide qu'ils perdent d'équivalents d'eau ; c'est-à-dire que tout leur oxygène peut se trouver remplacé par un nombre égal d'équivalents de chlore, sans que le carbone et l'hydrogène aient éprouvé de variations.

Telles sont les limites théoriques de la métamorphose.

En fait, ces limites ont été atteintes avec les alcools monoatomiques, diatomiques et triatomiques, avec les aldéhydes et les acétones monoatomiques, enfin avec les acides monobasiques. Car on a réussi à enlever jusqu'à 6 équivalents d'eau à un alcool triatomique, en l'unissant avec 3 équivalents d'hydracide :

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} - 3H^2O^2 + 3HCl = \underset{\text{Trichlorhydrine.}}{C^6H^5Cl^3};$$

on a pu ôter jusqu'à 2 équivalents d'eau à un aldéhyde monoatomique, en l'unissant avec 2 équivalents d'hydracide :

$$\underset{\text{Aldehyde benzoïque}}{C^{14}H^6O^2} - 2HO + 2HCl = \underset{\text{Benzylal dichlorhydrique}}{C^{14}H^6Cl^2};$$

et l'on a fixé jusqu'à 3 équivalents d'hydracide sur un acide monobasique anhydre, en éliminant 3 équivalents d'eau :

$$\underset{\text{Acide benzoïque anhydre.}}{C^{14}H^5O^3} - 3HO + 3HCl = \underset{\text{Trichlorure benzoïque}}{C^{14}H^5Cl^3}.$$

On pourrait encore signaler ici le perchlorure de carbone, C^2Cl^4, correspondant à l'acide carbonique, C^2O^4, et le sesquichlorure de carbone, C^4Cl^6, correspondant à l'acide oxalique.

C^4O^6. Cependant ces composés perchlorés n'ont pas été obtenus directement avec les oxacides correspondants. Ils s'y rattachent par leurs métamorphoses analytiques, mais ils s'écartent des autres chlorures acides par leurs propriétés éthérées très-bien caractérisées.

Du reste, ce caractère éthéré des combinaisons perchlorhydriques qui répondent aux corps oxygénés appartient également aux aldéhydes dichlorhydriques.

II. *Combinaisons bromhydriques et iodhydriques.*

1. Les acides bromhydrique et iodhydrique fournissent des composés analogues aux combinaisons chlorhydriques.

Ils s'unissent directement et intégralement avec les alcalis hydrogénés, avec certains amides, avec les carbures alcooliques et probablement avec certains aldéhydes. Toutes ces combinaisons ont lieu suivant les mêmes rapports généraux que celles de l'acide chlorhydrique.

2. On réalise également des combinaisons bromhydriques et iodhydriques avec élimination d'eau, tantôt par voie directe, en attaquant les alcools et les aldéhydes; tantôt par voie indirecte, en attaquant les alcools, les aldéhydes, les acides et généralement les substances oxygénées. Dans ce dernier cas, on a recours particulièrement aux bromures et aux iodures de phosphore. On emploie quelquefois ces derniers réactifs à l'état naissant, ce qui signifie que l'on fait réagir leurs éléments, phosphore, brome et iode, en présence du composé organique. On peut encore, dans certains cas, mettre en jeu l'hydracide à l'état libre, et le corps organique à l'état naissant.

3. Voici une application de cette dernière méthode : quoique particulière à certains composés, elle est digne de remarque par la régularité de ses effets. Elle consiste dans les réactions successives de l'acide nitreux et d'un hydracide sur un amide du principe que l'on veut combiner avec cet hydracide.

S'agit-il, par exemple, d'unir l'acide oxybenzoïque, $C^{14}H^6O^6$, avec l'acide iodhydrique, de façon à obtenir le composé $C^{14}H^5IO^4$:

$$\underset{\text{Iodure oxybenzoïque.}}{C^{14}H^5IO^4} = \underset{\text{Acide oxybenzoïque.}}{C^{14}H^6O^6} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{HI} - H^2O^2.$$

On prend l'un des amides du premier acide, à savoir l'oxybenzammine (1), $C^{14}H^{7}AzO^{4}$, et on le traite par l'acide nitreux : cet acide, agissant dans des conditions convenables, fournit un composé, $C^{28}H^{11}Az^{3}O^{8}$, sorte de diamide tertiaire du quatrième ordre, dérivé de l'acide oxybenzoïque et de l'acide nitreux :

$$C^{28}H^{11}Az^{3}O^{8} = 2\,AzH^{3} + 2\,C^{14}H^{6}O^{6} + AzO^{3},\ HO - 4\,H^{2}O^{2}.$$

On fait agir sur ce composé l'acide iodhydrique (2), qui détermine une réaction entre les éléments nitreux et les éléments ammoniacaux de l'amide; d'où résulte la destruction réciproque d'un équivalent d'acide nitreux et d'un équivalent d'ammoniaque, et, par suite, la régénération d'un équivalent d'acide oxybenzoïque : .

$$\underset{\text{Amide.}}{C^{28}H^{11}Az^{3}O^{8}} + H^{2}O^{2} = 2\,Az + \underset{\text{Oxybenzammine}}{C^{14}H^{7}AzO^{4}} + \underset{\text{Acide oxybenzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{6}};$$

En même temps, le dernier acide s'unit à l'état naissant avec l'acide iodhydrique qui en a déterminé la formation.

La même méthode s'applique à plusieurs cas analogues; elle réussit également avec les acides chlorhydrique et bromhydrique, mais elle est surtout précieuse relativement à l'acide iodhydrique.

4. Les combinaisons bromhydriques et iodhydriques sont généralement moins stables que les combinaisons chlorhydriques. Cette instabilité est surtout marquée dans les combinaisons iodhydriques.

En effet, on ne connaît aucun composé qui puisse être dérivé de plus de 3 équivalents d'acide iodhydrique; on n'en connaît même aucun qui soit formé directement avec plus de deux équivalents. Lorsqu'on essaye de produire des composés d'un ordre plus élevé, les principes organiques se détruisent en général, avec formation de matières humoïdes, d'iode libre et d'acide iodhydrique. Ceci explique pourquoi le nombre des composés iodés est bien moindre que celui des composés bromés et chlorés. A cette destruction si facile dans les conditions de l'état naissant, répond une tendance analogue dans les com-

(1) *Voir* t. I, p. 388.

(2) GRIESS, *Comptes rendus*, t. XLIX, p. 900; 1859.

posés iodhydriques tout formés; aussi se prêtent-ils plus aisément aux décompositions de tout genre que les composés chlorhydriques et bromhydriques. Ainsi, par exemple, ils agissent avec facilité et souvent presque immédiatement sur les sels d'argent, de façon à échanger l'iode qu'ils renferment contre de l'oxygène.

Les composés bromhydriques, quoique plus stables que les composés iodhydriques, le sônt cependant moins que les composés chlorhydriques. La chaleur les décompose en général vers 200 à 250 degrés, avec formation d'acide bromhydrique, de brome libre, et souvent de matières humoïdes. Toutefois cette instabilité n'est pas assez marquée pour s'opposer à leur parallélisme régulier avec les composés chlorhydriques; mais les combinaisons qui renferment plusieurs équivalents d'acide bromhydrique sont souvent privées de la neutralité caractéristique des combinaisons chlorhydriques correspondantes.

Ici d'ailleurs, comme dans le cas des composés iodhydriques, le défaut de stabilité est souvent avantageux, car il rend les corps bromés plus aptes que les corps chlorés à servir d'intermédiaires dans les transformations synthétiques, circonstance d'autant plus précieuse que la série des composés bromés est presque aussi complète que celle des composés chlorés.

III. *Combinaisons fluorhydriques.*

Les seules combinaisons de l'acide fluorhydrique avec les matières organiques qui aient été obtenues jusqu'ici sont les fluorhydrates alcalins et les éthers formés par l'union de cet hydracide naissant avec les alcools. Encore ces derniers éthers sont-ils à peine entrevus. Peut-être quelques-uns d'entre eux pourraient-ils fournir des réactions utiles, en tirant parti de l'aptitude que possède l'acide fluorhydrique à se changer en fluorure de silicium.

§ 4.

COMBINAISONS SULFHYDRIQUES.

1. Un certain nombre de combinaisons dérivées de l'acide sulfhydrique, telles que les essences d'ail et de moutarde, le sulfocyanate de potasse, etc., se rencontrent dans la nature ;

beaucoup d'autres peuvent jouer un rôle intermédiaire dans les formations synthétiques.

Ce rôle intermédiaire repose sur la possibilité d'opérer sans trop de difficulté le déplacement du soufre contenu dans ces composés. On y réussit, dans un grand nombre de cas, par la seule influence des alcalis proprement dits ou des oxydes métalliques. Toutefois leur résistance à la désulfuration est très-inégale.

Si les produits polysulfurés, obtenus par l'action des polysulfures alcalins sur les matières organiques, pouvaient échanger leur soufre contre de l'oxygène à équivalents égaux, ils offriraient un moyen indirect pour suroxyder un grand nombre de principes organiques; mais on n'a fait jusqu'ici aucune expérience dans cette direction.

Quoi qu'il en soit, l'intérêt que les composés sulfhydriques présentent sous le rapport synthétique est d'autant plus grand, que ces composés sont susceptibles de se former et de se détruire sous l'influence d'affinités très-peu violentes; d'ailleurs l'acide sulfhydrique est en général un agent presque aussi incapable que l'eau d'altérer les substances organiques.

2. La production des combinaisons sulfhydriques participe à la fois des phénomènes d'hydratation, en raison des analogies entre l'eau et l'hydrogène sulfuré, et des phénomènes de chlorhydratation, en raison de la fonction chimique de l'acide sulfhydrique. Aussi ces combinaisons ne peuvent-elles être comparées complétement à aucune autre catégorie et conservent-elles toujours une certaine activité chimique qui les distingue des composés hydratés ou chlorhydratés vraiment neutres, bien que tous ces corps puissent être formés suivant les mêmes relations fondamentales.

Pour s'en assurer, il suffit de comparer l'alcool ordinaire à l'alcool sulfhydrique, lequel peut s'unir à la plupart des sulfures basiques, et généralement les éthers ordinaires et les éthers chlorhydriques aux éthers sulfhydriques, lesquels sont aptes à contracter combinaison avec un grand nombre de chlorures et de sels métalliques. Le mot neutralité, tel qu'il est compris lorsqu'il s'agit des sels et des éthers ordinaires, ne présente plus aucun sens, dès qu'on cherche à l'étendre aux composés organiques sulfurés.

3. Les groupes de corps avec lesquels l'acide sulfhydrique peut contracter combinaison, sont les alcalis, les amides, les carbures d'hydrogène, les alcools, les aldéhydes, les acides et sans doute aussi les phénols. Les rapports généraux qui président à ces combinaisons ont été développés ailleurs.

Ils se rassemblent sous deux catégories distinctes, suivant que la combinaison s'effectue avec ou sans élimination d'eau.

4. Indiquons d'abord les phénomènes dans lesquels l'union s'opère intégralement et sans aucune séparation. Tel est le résultat auquel donnent lieu plusieurs alcalis hydrogénés et quelques amides, lesquels forment directement et immédiatement des sulfhydrates :

$$\underset{\text{Nitrile benzoïque.}}{C^{14}H^5Az} + H^2S^2 = \underset{\text{Benzamide sulfhydrique.}}{C^{14}H^7AzS^2}.$$

Il en est de même de certains aldéhydes et de divers autres composés oxygénés, de l'hydroquinon, $C^{12}H^6O^4$, par exemple.

5. Dans d'autres circonstances, l'acide sulfhydrique contracte directement combinaison avec un aldéhyde, en éliminant les éléments de l'eau:

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + H^2S^2 = \underset{\text{Aldéhyde disulfhydrique.}}{C^4H^4S^2} + H^2O^2.$$

Les cas où l'acide sulfhydrique s'unit ainsi directement avec un principe organique sont exceptionnels. Beaucoup d'alcalis ne s'unissent point à l'acide sulfhydrique; et cet acide n'entre en combinaison directe, ni avec les carbures d'hydrogène, ni avec les alcools, ni avec les acides organiques.

6. Mais il est facile de l'unir avec tous ces corps par des méthodes indirectes.

Tantôt on remplace l'acide sulfhydrique, trop peu actif, par un sulfure alcalin; puis on décompose la combinaison formée tout d'abord. Ce mécanisme est analogue à celui qui préside à certaines hydratations, par exemple à celle des acides anhydres et de l'oxyde de carbone.

C'est par cette voie que le sulfure de carbone... C^2S^4
peut être changé d'abord en sulfocarbonate de sulfure de potassium........................ $C^2S^4, 2KS$
puis en acide sulfocarbonique................. C^2S^4, H^2S^2

On peut également recourir aux doubles décompositions

entre un composé minéral sulfuré et une combinaison organique. Ainsi l'alcool sulfhydrique s'obtient, soit par la distillation d'un mélange de sulfhydrate de sulfure et d'éthylsulfate :

$$\underset{\text{Éthylsulfate.}}{KO, C^4H^5O, S^2O^6} + KS, HS = \underset{\text{Alcool sulfhydrique.}}{C^4H^6S^2} + 2(KO, SO^3),$$

soit par la réaction d'un sulfhydrate de sulfure sur l'éther chlorhydrique:

$$C^4H^5Cl + KS, HS = C^4H^6S^2 + KCl.$$

Dans les décompositions de ce genre, le sulfure organique correspond en général au sulfure minéral employé : par exemple, un sulfhydrate de sulfure.................. KS, HS
produit l'alcool sulfhydrique.................... $C^4H^6S^2$
un sulfure simple............................ KS
produit l'éther sulfhydrique.................. C^4H^5S
un polysulfure........................ KS^2, KS^3, KS^5
engendre un composé polysulfuré
correspondant................ $C^4H^5S^2$, $C^4H^5S^3$, $C^4H^5S^5$

7. Il est souvent facile d'obtenir les combinaisons sulfhydriques par l'action de l'hydracide naissant ou par toute autre action équivalente, par exemple en faisant agir les sulfures de phosphore sur les substances organiques oxygénées : la réaction est toute semblable à celle du perchlorure de phosphore. C'est elle qui permet de changer l'acide acétique en acide acétique sulfuré :

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + H^2S^2 = \underset{\text{Acide acétique sulfuré.}}{C^4H^4S^2O^2} + H^2O^2.$$

8. Le déplacement de l'eau par l'acide sulfhydrique dans les composés organiques s'opère généralement à équivalents égaux, et l'on conçoit que tout l'oxygène de ces dernières substances puisse être ainsi remplacé par une proportion de soufre équivalente. En fait, on peut remplacer, en s'appuyant sur des méthodes régulières, 2 équivalents d'eau par 2 équivalents d'acide sulfhydrique, dans tout alcool, dans tout aldéhyde et dans tout acide monoatomiques.

Par des réactions indirectes, on remplace jusqu'à 4 équivalents d'oxygène par 4 équivalents de soufre dans certains alcools

diatomiques (1) et dans l'acide carbonique. Enfin on peut obtenir des sulfocarbonates de sulfures dans lesquels 6 équivalents de soufre remplacent les 6 équivalents d'oxygène des composés oxygénés correspondants. C'est la limite extrême que l'expérience n'a point encore dépassée.

9. Les acides sélénhydrique et tellurhydrique s'unissent aux alcools et aux aldéhydes à la façon de l'acide sulfhydrique. Leurs combinaisons ont été signalées ailleurs (2) ; elles sont intermédiaires entre les éthers sulfhydriques proprement dits et les dérivés des hydrures métalliques ; aussi se distinguent-elles par des affinités spéciales ; mais on n'a point encore cherché à les utiliser dans les recherches synthétiques.

§ 5.

COMBINAISONS CYANHYDRIQUES.

1. L'acide cyanhydrique joue un triple rôle dans la synthèse :

1°. Sa combinaison directe avec d'autres corps peut former certains composés naturels ; la leucine par exemple résulte de l'union de cet hydracide avec les éléments de l'eau et ceux de l'aldéhyde valérique. C'est sans doute une combinaison du même ordre qui conduira à la production artificielle de l'amygdaline.

2°. Ce même acide peut servir d'intermédiaire à la fixation des éléments formiques sur une substance organique ; c'est ainsi qu'il sert à former les acides.......... $C^{2n+2}H^{2p}O^4$ }
avec les alcools.......................... $C^{2n}H^{2p}O^2$ }
et les acides............................ $C^{2n+2}H^{2p+2}O^6$ }
avec les aldéhydes...................... $C^{2n}H^{2p}O^2$ }

3°. Enfin les composés cyanhydriques peuvent être parfois employés comme intermédiaires dans les phénomènes de réduction, par exemple (t. I, p. 271) quand il s'agit de changer
l'acide benzoïque............................ $C^{14}H^6O^4$
en aldéhyde benzoïque...................... $C^{14}H^6O^2$

2. Les principes auxquels l'acide cyanhydrique peut s'unir

(1) *Voir* t. I, p. 221.
(2) *Voir* t. I, p. 260.

sont les alcalis, les carbures d'hydrogène, les alcools, les aldéhydes et enfin les acides. Les rapports qui président à la plupart de ces combinaisons ont été exposés avec détail dans le tome Ier; ils sont généralement les mêmes que dans les composés chlorhydriques, avec cette réserve, savoir, que l'expérience n'a pas conduit jusqu'à présent à combiner avec une substance organique plus de 1 équivalent d'acide cyanhydrique. Voici quelques détails sur ces combinaisons.

3. En s'unissant directement aux alcalis, l'acide cyanhydrique produit, tantôt des cyanhydrates analogues au cyanhydrate d'ammoniaque; tantôt, mais exceptionnellement, des alcalis nouveaux, analogues aux alcalis générateurs :

$$C^{26}H^{14}Az^2O^2 + C^2AzH = C^{28}H^{15}Az^3O^2.$$

Harmaline (1). Acide cyanhydrique. Cyanhydroharmaline (2).

4. Aucun carbure d'hydrogène ne se combine directement avec l'acide cyanhydrique; mais on réalise ce genre de combinaisons par voie indirecte, par exemple en unissant avec cet acide les hydrates des carbures d'hydrogène, c'est-à-dire les alcools.

Les éthers cyanhydriques qui résultent de cette union ne se produisent pas en général par l'action directe de l'hydracide sur l'alcool, mais à l'aide de métamorphoses successives, telles que la réaction d'un cyanure sur un éthylsulfate ou sur un éther iodhydrique dérivé de l'alcool que l'on veut mettre en jeu :

$$C^2AzK + C^4H^5O, KO, S^2O^6 = C^6H^5Az + 2(KO, SO^3).$$

Cyanure. Éthylsulfate. Éther cyanhydrique. Sulfate.

Ils se distinguent des autres éthers par un caractère essentiel au point de vue synthétique. En effet, les éthers cyanhydriques, soumis à l'action des agents d'hydratation, ne régénèrent point l'alcool et l'acide cyanhydrique, en fixant simplement les 2 équivalents d'eau éliminés dans leur formation; mais ils se comportent bien différemment. Car ils s'unissent avec 4 équivalents d'eau et produisent de l'ammoniaque, au lieu d'acide cyanhydrique; et au lieu de reformer l'alcool générateur, ils

(1) Base contenue dans les graines du *Peganum harmala*.
(2) FRITZSCHE, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIV, p. 360; 1847.

donnent naissance à un acide qui correspond à l'alcool immédiatement supérieur. Ainsi, par exemple, l'éther cyanhydrique, dérivé de l'alcool $C^4H^6O^2$, forme de l'acide propionique :

$$C^6H^5Az + 4HO = C^6H^6O^4 + AzH^3;$$

et l'éther méthylcyanhydrique, C^4H^3Az, dérivé de l'alcool $C^2H^4O^2$, forme de l'acide acétique, $C^4H^4O^4$.

On remarque ici que le carbone qui a concouru à engendrer l'éther cyanhydrique se trouvait auparavant sous deux formes distinctes, au même titre que le carbone qui concourt à la formation des éthers à acides organiques. Mais, tandis que ce dernier, à la suite de la décomposition des éthers ordinaires, reparaît sous les deux formes distinctes qu'il affectait d'abord; au contraire, lors de la décomposition de l'éther cyanhydrique, le carbone se manifeste réuni dans un composé unique et dont l'équivalent est plus élevé que celui de l'un quelconque des corps générateurs.

D'après leur origine, les acides qui résultent d'une semblable métamorphose peuvent être regardés comme résultant de l'union intime de l'alcool primitif avec l'acide formique naissant, ce dernier étant dérivé de l'acide cyanhydrique :

$$\underset{\text{Acide propionique.}}{C^6H^6O^4} = \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + \underset{\text{Acide formique.}}{C^2H^2O^4} - H^2O^2.$$

Cette équation est la même que celle qui représente la formation de l'éther formique véritable. Mais l'éther formique est neutre et il est résoluble dans les circonstances les plus diverses d'hydratation en alcool et en acide formique. Au contraire, l'acide propionique est acide et il renferme ses générateurs à l'état de combinaison plus intime que l'éther formique, puisqu'il ne se scinde point sous la seule influence des agents d'hydratation, mais seulement dans les cas d'une destruction opérée par des agents plus énergiques.

En appliquant les mêmes métamorphoses aux éthers dicyanhydriques des alcools diatomiques, $C^{2n}H^{2p}O^4$, il est probable que l'on obtiendra les acides $C^{2n+4}H^{2p}O^8$; par exemple avec le glycol .... $C^4H^6O^4$
on doit former l'acide succinique .... $C^8H^6O^8$

Les alcools triatomiques donneront sans doute naissance à des métamorphoses analogues.

5. Elles s'observent également dans l'étude des aldéhydes; les combinaisons cyanhydriques se forment ici par la réaction directe de l'hydracide sur les aldéhydes. Mais on a insisté avec trop de détails dans le tome Ier (1) sur ces combinaisons et sur leur métamorphose en acides oxygénés pour y revenir ici. On se bornera à rappeler la formation de la leucine avec l'aldéhyde valérique :

$$\underset{\text{Aldéhyde valérique.}}{C^{10}H^{10}O^2} + C^2AzH + H^2O^2 = \underset{\text{Leucine.}}{C^{12}H^{13}AzO^4},$$

et celle de l'acide lactique avec l'aldéhyde ordinaire :

$$\begin{cases} \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + C^2AzH + H^2O^2 = \underset{\text{Lactammine}}{C^6H^7AzO^4}. \\ \underset{\text{Lactammine.}}{C^6H^7AzO^4} + H^2O^2 - AzH^3 = \underset{\text{Acide lactique.}}{C^6H^6O^6}. \end{cases}$$

On remarquera que dans cette dernière formation la fonction chimique de l'acide formique générateur subsiste dans son dérivé, au même titre qu'elle subsiste dans l'acide propionique engendré par l'éther cyanhydrique.

6. Les combinaisons de l'acide cyanhydrique avec les acides ont été moins étudiées. On les forme seulement par voie indirecte, à savoir par la réaction d'un chlorure acide sur un cyanure :

$$\underset{\text{Chlorure benzoïque.}}{C^{14}H^5ClO^2} + CyK - KCl = \underset{\text{Cyanure benzoïque.}}{C^{14}H^5CyO^2},$$

c'est-à-dire

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} + CyH - H^2O^2 = \underset{\text{Cyanure benzoïque.}}{C^{14}H^5CyO^2}.$$

Le cyanure benzoïque peut servir d'intermédiaire à la désoxydation de l'acide benzoïque; car l'hydrogène naissant change ce cyanure en aldéhyde. Ce genre de combinaisons trouve donc son application dans les recherches synthétiques.

(1) T. I, p. 275 et 280.

§ 6.

COMBINAISONS AVEC LES OXACIDES.

1. La formation des éthers composés, celle des corps gras neutres naturels et artificiels, celle des saccharides, celle enfin des acides lactique, cinnamique et analogues qui dérivent des aldéhydes, témoignent de l'importance synthétique que présentent les combinaisons entre les oxacides et les principes organiques. Mais ces formations, ainsi que les relations de formules et de fonctions chimiques qui y président, ont été décrites avec tant de développements dans le cours de cet ouvrage, qu'il suffira de résumer ici très-brièvement les conditions générales qui président à leur accomplissement.

2. On rappellera seulement pour mémoire les sels formés par l'union des oxacides, soit avec les alcalis hydrogénés, soit avec les oxydes des radicaux métalliques composés, ainsi que les amides produits par l'union des alcalis hydrogénés avec les oxacides anhydres.

3. En général on combine directement avec les oxacides les alcools et les matières sucrées. L'union s'opère avec élimination des éléments de l'eau. Elle s'effectue tantôt à la température ordinaire, tantôt à 100 degrés, tantôt vers 200 degrés. Elle est presque immédiate avec les oxacides minéraux puissants, tels que l'acide sulfurique et l'acide nitrique. Avec les oxacides organiques, la combinaison est d'autant plus lente, que l'on opère à une température plus basse; mais à 200 degrés les alcools acquièrent des affinités plus efficaces et une aptitude singulière à entrer en combinaison.

Cette même aptitude se retrouve dans un grand nombre de principes oxygénés simples. Elle s'applique également aux matières oxygénées complexes, mais dont la limite de combinaison n'est point encore atteinte. C'est ainsi que la mannite stéarique, formée par l'union de la mannite et de l'acide stéarique, peut encore s'unir par voie directe et successive à 4 nouveaux équivalents d'acide stéarique. Tout ceci a été développé avec détails dans l'histoire des alcools polyatomiques et des matières sucrées.

Au lieu de faire réagir directement les acides hydratés sur

les alcools et sur les principes oxygénés du même ordre, on peut recourir à des corps qui en diffèrent par les éléments de l'eau, par exemple, aux acides anhydres d'une part, aux éthers simples de l'autre. La combinaison s'exécute encore directement et avec les mêmes caractères généraux. Tantôt elle s'opère avec plus de difficulté et réclame le concours d'une température plus haute, comme on peut l'observer avec l'éther hydrique; tantôt, au contraire, elle devient plus prompte et plus facile, comme on le reconnaît avec l'éther glycolique.

Bien plus, les carbures d'hydrogène qui offrent la composition des alcools déshydratés peuvent également engendrer certains éthers; mais, dans ce cas extrême, la combinaison directe ne se réalise guère qu'avec certains oxacides très-énergiques, tels que l'acide sulfurique.

En général, plus le générateur d'un éther composé diffère de l'alcool correspondant, plus la formation de cet éther est difficile; ce qui autorise à regarder le groupement moléculaire d'un éther composé comme plus voisin du groupement moléculaire de l'alcool que de celui de l'éther simple ou du carbure d'hydrogène.

La combinaison directe ne s'effectue pas seulement entre les alcools et les oxacides; elle a également lieu entre les aldéhydes et les acides anhydres ou même hydratés (1); enfin elle se produit entre certains acides, les acides polybasiques, l'acide tartrique particulièrement, et tous les autres acides. La formation de l'acide benzolactique fournit un exemple très-simple de ce groupe de composés :

$$\underset{\text{Acide benzolactique.}}{C^{20}H^{10}O^{8}} = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{4}} + \underset{\text{Acide lactique.}}{C^{6}H^{6}O^{6}} - H^{2}O^{2}.$$

4. Pour déterminer plus vite et plus facilement la combinaison des alcools et des principes analogues avec les oxacides, on a souvent recours à l'emploi de certains agents auxiliaires, tels que les acides sulfurique et chlorhydrique. Sous l'influence de ces corps, même employés en faible proportion, les combinaisons éthérées se forment avec promptitude et en

(1) *Voir* t. I, p. 274.

quantité relative beaucoup plus grande. On reviendra sur l'interprétation de ces singuliers phénomènes.

5. Mais on trouve dans bien des cas des facilités plus grandes encore en recourant aux propriétés des corps naissants.

C'est ainsi qu'on présente à un alcool, à un aldéhyde, à un alcali, etc., au lieu d'un oxacide libre, un corps apte à donner naissance à cet oxacide sous l'influence de l'eau, un chlorure acide, par exemple :

$$\underset{\text{Chlorure acétique.}}{C^4H^3ClO^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O^2} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + HCl,$$

$$\underset{\text{Chlorure acétique.}}{C^4H^3ClO^2} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} = \underset{\text{Ether acétique.}}{C^8H^8O^4} + HCl,$$

$$\underset{\text{Chlorure acétique.}}{C^4H^3ClO^2} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14}H^6O^2} = \underset{\text{Acide cinnamique.}}{C^{18}H^8O^4} + HCl,$$

$$\underset{\text{Chlorure acétique.}}{C^4H^3ClO^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Amide acétique.}}{C^4H^5AzO^2} + HCl.$$

On peut même faire réagir à l'état naissant les deux corps que l'on veut réunir; il suffit d'opposer l'une à l'autre deux combinaisons qui renferment des éléments antagonistes. Par exemple, à un acide hydraté on substitue l'un de ses sels alcalins, et à un alcool son éther chlorhydrique ou sulfurique :

$$\underset{\text{Benzoate.}}{C^{14}H^5KO^4} + \underset{\text{Ethylsulfate.}}{KO, C^4H^5O, S^2O^6} = \underset{\text{Ether benzoïque.}}{C^{18}H^{10}O^4} + \underset{\text{Sulfate.}}{2(KO, SO^3)},$$

$$\underset{\text{Benzoate.}}{C^{14}H^5KO^4} + \underset{\text{Ether bromhydrique.}}{C^4H^5Br} = \underset{\text{Éther benzoïque.}}{C^{18}H^{10}O^4} + \underset{\text{Bromure.}}{KBr}.$$

Dans ces réactions il faut généralement faire intervenir la chaleur et le temps. La double combinaison qui les caractérise est la plus facile possible, lorsque l'on a recours à une affinité particulièrement efficace, celle de l'iode pour l'argent. Dans ce cas, on emploie d'un côté un éther iodhydrique et de l'autre un sel d'argent :

$$\underset{\text{Ether allyliodhydrique.}}{C^6H^5I} + \underset{\text{Butyrate d'argent.}}{C^8H^7AgO^4} = \underset{\text{Ether allylbutyrique.}}{C^{14}H^{12}O^4} + \underset{\text{Iodure d'argent.}}{AgI}.$$

Au lieu d'opposer l'acide et l'alcool, le premier étant uni d'avance avec un corps qui prendra le rôle électropositif dans la réaction consécutive, avec une base par exemple, tandis que le second est uni d'avance avec un corps qui prendra le

rôle électronégatif dans la même réaction, avec un acide notamment, il est souvent préférable de faire le contraire et d'opposer l'acide naissant, tel qu'il peut sortir d'un chlorure acide, à l'alcool engagé dans un composé alcalin:

$$\underset{\text{Chlorure benzoïque}}{C^{14}H^5ClO^2} + \underset{\text{Alcoolate de potasse.}}{C^4H^5KO^2} = \underset{\text{Éther benzoïque.}}{C^{18}H^{10}O^4} + KCl.$$

Dans cette dernière circonstance, chacun des générateurs est retenu par le corps auquel il est uni d'abord bien moins énergiquement que dans la première réaction.

Ces diverses méthodes de doubles combinaisons fondées sur l'emploi des corps naissants s'appliquent presque sans variante à l'union des oxacides avec les aldéhydes, avec les phénols, avec les alcalis, avec les amides et même à l'union des oxacides les uns avec les autres.

6. Quant aux carbures d'hydrogène, leurs combinaisons réclament certaines distinctions.

Les carbures alcooliques peuvent être combinés avec les oxacides, au même titre que les alcools qu'ils peuvent engendrer par leur hydratation; mais généralement, c'est à la condition de former d'abord les susdits alcools, et ils produisent ensuite les mêmes combinaisons, c'est-à-dire les éthers composés.

Les carbures analogues au formène et à la benzine peuvent être également combinés avec la plupart des acides, mais en donnant naissance à des corps fort différents des éthers composés. Tels sont d'abord les composés nitrés et les composés sulfuriques. Ces corps s'obtiennent directement. Leurs formules générales ont été signalées dans le tome Ier. On peut également combiner par voie indirecte les oxacides organiques monobasiques avec les mêmes carbures d'hydrogène, en profitant de l'état naissant. Pour y parvenir, il suffit de distiller un sel de l'oxacide mis en œuvre avec un sel d'un autre oxacide qui soit capable d'engendrer le carbure d'hydrogène, en perdant les éléments de l'acide carbonique. Si l'on se propose, par exemple, d'obtenir une combinaison de benzine et d'acide butyrique :

$$\underset{\text{Acide butyrique}}{C^8H^8O^4} + \underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^6} - H^2O^2 = \underset{\text{Benzinobutyride.}}{C^{20}H^{12}O^2}.$$

on distillera ensemble un butyrate et un benzoate ; c'est ce dernier qui fournit les éléments de la benzine :

$$\underset{\text{Butyrate.}}{C^8H^7BaO^4} + \underset{\text{Benzoate.}}{C^{14}H^5BaO^4} = \underset{\text{Benzinobutyride.}}{C^{20}H^{12}O^2} + \underset{\text{Carbonate.}}{(C^2O^4, 2BaO)}.$$

La théorie de ces combinaisons a été développée à l'occasion des acétones (t. Ier, p. 237 et 296).

On a montré également comment on pouvait regarder certaines d'entre elles comme les combinaisons des mêmes carbures avec l'acide carbonique. Il est probable que les autres acides bibasiques engendrent des composés analogues. L'existence de ces nouveaux composés expliquerait, en les transformant en relations synthétiques, les relations analytiques qui existent entre les acides très-oxygénés et les acides pyrogénés qui en dérivent par élimination d'acide carbonique.

Ce qui distingue surtout les combinaisons des acides avec les carbures comparables au formène et à la benzine des combinaisons éthérées formées par les acides avec les carbures comparables au gaz oléfiant, c'est que les éthers proprement dits reproduisent facilement les acides générateurs sous l'influence des agents d'hydratation. Au contraire les dérivés des carbures analogues au formène et à la benzine ne les reproduisent point dans les mêmes circonstances ; ils sont formés par une union plus intime de leurs composés, et ils ne se scindent que dans des conditions de destruction beaucoup plus énergiques.

7. A ce point de vue, les acides sulfurique et nitrique méritent une mention particulière, à cause de leur aptitude à former des combinaisons comparables aux précédentes en s'unissant directement avec presque toutes les matières organiques, même avec celles qui n'ont point été jusqu'ici combinées généralement aux oxacides. La plupart de ces combinaisons s'écartent de celles que forment les autres acides par leur stabilité et par l'impossibilité d'en dissocier les éléments et de revenir aux composés primitifs sous la simple influence des agents d'hydratation. Ce sont sans doute les premiers types généraux de combinaisons plus intimes que celles qui se dédoublent par les actions hydratantes ordinaires. Tous les acides sont appelés à former des composés analogues ; mais les mé-

thodes propres à les engendrer ne sont point connues d'une manière générale.

Pour se former une idée de ces combinaisons, il suffira de rappeler les composés neutres et acides formés suivant trois proportions entre l'acide sulfurique et presque tous les carbures d'hydrogène (1), ceux qu'il produit avec les acides, les aldéhydes, les alcools, etc. La proportion d'acide sulfurique ainsi fixé peut s'élever jusqu'à 2 doubles équivalents.

Tels sont aussi l'acide nitrique et les dérivés spéciaux qu'il fournit en se combinant avec la plupart des carbures d'hydrogène, des aldéhydes, des phénols et des acides. La proportion d'acide nitrique fixé dans les composés nitrés peut monter à 3 équivalents (2). L'acide nitreux donne naissance à des dérivés nitrosés, comparables aux dérivés nitrés, mais moins connus jusqu'à présent. Ces dérivés nitrés et nitrosés ne reproduisent point leurs générateurs sous les influences hydratantes. A cette distinction chimique répondent certaines différences dans les propriétés physiques, par exemple la couleur jaune, orangée ou même rouge, caractéristique des composés nitrés et qui n'appartient point aux combinaisons nitriques véritables.

8. Les seuls corps qui ne soient point susceptibles de se combiner avec les oxacides sont les principes complexes dans lesquels la limite de combinaison a été atteinte; tels sont, par exemple, les éthers neutres, les corps gras de la troisième série, etc. Mis en contact avec les agents les plus propres à produire les effets susdits, avec les chlorures acides notamment, tantôt ils résistent, tantôt ils réagissent; mais dans ce dernier cas, c'est en se décomposant et en échangeant leur acide contre l'un de ceux auxquels le chlorure peut donner naissance.

9. La facilité inégale avec laquelle les composés organiques susceptibles de former de telles combinaisons se prêtent à leur réalisation, présente des circonstances très-dignes de remarque. C'est ce qu'il est facile d'établir en entrant dans quelques nouveaux détails relativement à la formation des éthers

---

(1) *Voir* t. I, p. 233.

(2) On ne parle point ici des dérivés nitriques correspondants aux alcools polyatomiques.

composés. Tous les corps de ce groupe sont loin de se produire par voie directe avec la même facilité.

Les éthers neutres des acides bibasiques sont plus difficiles à obtenir que les éthers des acides monobasiques; tandis qu'au contraire leurs éthers acides, ceux de l'acide tartrique surtout, s'obtiennent plus aisément peut-être. Les éthers gras sont plus faciles à produire qu'aucun autre.

Les mêmes différences se retrouvent dans la formation des glycérides par synthèse directe; car ces corps se produisent d'ordinaire en proportion moins abondante que les éthers des alcools proprement dits. Parmi eux, les composés acétiques se forment en proportion infiniment moindre que les composés stéariques ou butyriques, toutes circonstances égales d'ailleurs.

Les composés mannitiques sont encore plus difficiles à former. Quant aux composés qui dérivent des sucres, s'il est plus pénible de les obtenir, ceci ne paraît point tenir à quelque circonstance du même ordre; car les conditions de leur formation ne sauraient être comparées à celles des corps précédents. En effet, les éthers des alcools précédents ne se produisent avec facilité que vers une température comprise entre 200 et 250 degrés. Or les sucres sont détruits complétement bien au-dessous de cette température, et on ne peut d'ordinaire les faire réagir avec sécurité sur les acides à une température supérieure à 100 ou à 120 degrés. Ce n'est pas tout : les agents auxiliaires propres à déterminer rapidement la formation des éthers, tels que l'acide sulfurique ou chlorhydrique, sont exclus dans la production des saccharides, car ils détruisent les sucres dès la température ordinaire. Et il en est de même de ces chlorures acides si propres à former des éthers composés par voie de double combinaison.

Les mêmes circonstances s'opposent à l'emploi auxiliaire de l'acide sulfurique vis-à-vis des essences oxygénées.

Tous ces phénomènes sont importants à noter; car ils montrent combien les réactions synthétiques deviennent délicates, et comment tous les agents actifs que l'on emploie avec tant de succès vis-à-vis des alcools et des matières volatiles se trouvent exclus à mesure que l'on se rapproche des composés naturels développés sous l'influence de la vie et propres à jouer un rôle dans la nutrition des êtres organisés.

§ 7.

COMBINAISONS AVEC LES OXYBASES.

1. Un grand nombre de ces combinaisons se rencontrent à l'état salin dans les êtres organisés. Ce sont principalement des sels de potasse, de soude, de chaux et de magnésie. Les oxydes de fer, de zinc et de cuivre peuvent aussi s'y trouver, mais en faible proportion et presque toujours accidentellement. La formation artificielle des composés salins naturels n'offre généralement aucune difficulté, pourvu que l'on dispose de l'acide qui les engendre.

Indépendamment de leur importance dans la nature, les combinaisons des principes organiques avec les oxybases jouent un rôle essentiel comme intermédiaires dans la synthèse; car ce sont elles qui servent de point de départ aux métamorphoses réalisées par la voie des doubles combinaisons.

2. On doit distinguer les corps que l'on peut unir avec les oxybases en général, ceux qui se combinent avec quelques-unes seulement, enfin ceux qui ne s'associent avec aucune. Les premiers comprennent les acides, divers amides et les phénols. Quant aux alcools, aux principes sucrés, à la plupart des amides, aux aldéhydes et à divers autres principes, ils ne se combinent qu'avec certaines bases spéciales, telles que les alcalis et les terres alcalines, ou l'alumine, ou bien encore les oxydes de plomb, de mercure, d'argent, d'étain, etc.

Les divers composés qui viennent d'être cités se forment d'ordinaire aisément par l'union directe des oxybases avec les matières organiques; ils sont aptes à régénérer facilement ces dernières sous l'influence d'un acide qui s'empare de l'oxybase.

Dans d'autres circonstances, il arrive que la matière organique, en s'unissant avec l'oxybase, se transforme complétement, soit en fixant les éléments de l'eau, soit en s'oxydant aux dépens de l'oxygène de l'air ou de celui de l'eau, soit enfin en se partageant en plusieurs portions, les unes plus oxydées, les autres plus hydrogénées que le principe primitif, etc. Ces phénomènes seront traités dans d'autres paragraphes.

Voici maintenant quelques détails sur les divers groupes de

composés dans lesquels le principe organique n'est pas altéré par le fait de sa combinaison avec une oxybase.

3. Avec les acides, on obtient des sels doués de toutes les propriétés des sels minéraux, et sur lesquels il est inutile de revenir.

On observe dans les phénols une propriété analogue tellement caractérisée, que les corps de ce groupe ont été souvent assimilés à des acides véritables. Cette assimilation est plus complète encore, lorsqu'il s'agit des phénols chlorés et nitrés.

Un grand nombre d'amides, quoique formés suivant les rapports généraux de la neutralité, ou même doués de la propriété de s'unir aux acides à la façon des alcalis, sont cependant capables de se combiner avec les oxybases.

Tantôt leur combinaison s'opère vis-à-vis d'une base quelconque; c'est ce qu'on peut observer avec l'acide cyanhydrique, avec la glycollammine, avec l'asparagine, etc. Une élimination d'eau se produit d'ordinaire au moment de la combinaison. Par conséquent, l'amide se comporte, soit comme un acide hydraté véritable, soit comme un hydracide; dans les deux cas, il fournit des sels proprement dits.

D'autres amides se combinent seulement avec certains oxydes métalliques, tels que les oxydes de mercure, d'argent, de cuivre ou de plomb, le plus souvent sans élimination des éléments de l'eau; c'est le cas de l'urée (carbammine) et de la plupart des amides.

4. Les alcools monoatomiques sont aptes à s'unir directement et à équivalents égaux avec certaines bases puissantes, telles que la potasse, la soude, la baryte.

Les composés ainsi obtenus directement se produisent sans élimination d'eau, comme le montre la formule de l'alcoolate de baryte, $C^4H^6O^2$, BaO. Ils peuvent aussi être préparés à l'état anhydre, lorsqu'on les forme, soit par la réaction des métaux alcalins sur les alcools, ce qui est le cas de l'alcool potassé, $C^4H^5KO^2$, soit par l'oxydation des radicaux métalliques composés, ce qui est le cas de l'alcool zincé, $C^4H^5ZnO^2$.

Les matières sucrées se combinent également avec la potasse, la soude, la chaux, la baryte, l'oxyde de plomb, et cela dans plusieurs proportions, parfois avec élimination des éléments de l'eau. Dans la formation de ces nouveaux composés,

les oxybases peuvent être employées libres (chaux, baryte) ou à l'état naissant (oxyde de plomb fourni par l'acétate de plomb ammoniacal).

Quel que soit leur mode de formation, les combinaisons des alcools et des matières sucrées avec les oxybases ne possèdent point les propriétés des sels véritables; car la base y conserve ses affinités les plus essentielles et se comporte presque comme si elle était libre.

5. Les combinaisons des aldéhydes monoatomiques et polyatomiques avec les oxybases ont été signalées ailleurs (1). Elles sont intermédiaires entre les alcoolates et les sels. On les obtient en faisant agir les aldéhydes sur les bases ou sur les métaux alcalins.

6. Enfin, on peut unir avec certaines oxybases spéciales un grand nombre de matières oxygénées dont la fonction chimique n'est point parfaitement définie.

Certaines de ces matières, la salicine par exemple, se rattachent aux composés complexes qui dérivent des alcools polyatomiques. Elles sont aptes à se combiner avec quelques oxydes particuliers, et surtout avec l'oxyde de plomb libre ou naissant. Les composés qui en résultent renferment souvent plusieurs équivalents d'oxyde métallique, unis à un seul équivalent du principe organique.

D'autres corps naturels, les matières colorantes en particulier, peuvent offrir une affinité spéciale vis-à-vis de l'alumine, ou de l'oxyde d'étain; d'autres la manifestent vis-à-vis du peroxyde de fer. Mais ce sont là des faits individuels qui ne se rattachent jusqu'ici à aucun système général de prévisions définies.

7. En dehors des catégories précédentes, on doit ranger certains composés organiques dans lesquels les oxybases sont dissimulées. On ne veut pas parler ici des citrates doubles, des tartrates doubles, ni des propriétés en vertu desquelles les matières sucrées empêchent la précipitation des oxydes métalliques; car tous ces phénomènes ne s'écartent probablement pas des cadres de la chimie minérale. Ils répondent sans doute à la formation de sels doubles ou triples solubles, ou de com-

(1) T. I, p. 284 et p. 459.

posés analogues, mais conformes aux catégories normales; en un mot, ce sont des faits du même ordre que l'absence de précipitation de la magnésie en présence des sels ammoniacaux.

Il en est tout autrement des métaux dissimulés dans les cyanoferrures et dans les combinaisons des radicaux métalliques composés; car ces métaux sont soustraits à toutes les affinités ordinaires, et ils ne reparaissent qu'à la suite d'une destruction totale des composés dont ils font partie. De tels caractères rappellent les combinaisons dans lesquelles les oxacides sont engagés d'une manière plus intime que dans les éthers. C'est sans doute au sein d'une catégorie analogue que l'on doit ranger la matière ferrugineuse qui colore les globules du sang des vertébrés supérieurs et peut-être aussi le composé cuivrique contenu dans le sang de certains céphalopodes.

§ 8.

COMBINAISONS AVEC L'AMMONIAQUE ET AVEC LES BASES HYDROGÉNÉES, AVEC LES ALCOOLS, AVEC LES ALDÉHYDES, ETC.

L'étude des combinaisons que les principes organiques peuvent contracter avec l'ammoniaque et avec les bases hydrogénées, avec les alcools, avec les aldéhydes, avec les amides, avec les phénols, etc., a été traitée, soit dans les trois premiers Livres (1), soit dans les pages précédentes, avec un développement suffisant. On les cite pour mémoire, sans y revenir ici.

Mais on croit utile de donner quelques nouveaux détails sur les limites qui président à la formation de ces combinaisons et aux rapports extrêmes entre les proportions de leurs générateurs.

En général, dans la combinaison entre deux principes monoatomiques, acides, alcools, etc., il existe une relation unique et déterminée : ils s'unissent seulement à équivalents égaux.

Un principe polyatomique s'unit avec un principe monoatomique suivant plusieurs proportions; mais il existe une li-

(1) Sur les combinaisons avec l'ammoniaque, *voir* t. I, p. 244, 358 et *passim*.
Avec les bases hydrogénées, *voir* t. I, p. 328.
Avec les alcools monoatomiques, *voir* t. I, p. 169, 192 et *passim*.
Avec les alcools polyatomiques, *voir* t. I, p. 440, et t. II, *passim*.
Avec les aldéhydes, *voir* t. I, p. 273 et 457.
Avec les phénols, t. I, p. 475.

mite supérieure qui est définie par le caractère même du principe polyatomique : à un équivalent d'un principe triatomique s'uniront au plus 3 équivalents monoatomiques; à un principe diatomique, 2 équivalents monoatomiques, etc. Ce sont des limites de ce genre qui président à la formation des corps gras naturels et des alcalis de la quatrième espèce, tous corps dans lesquels l'aptitude d'un seul équivalent de glycérine ou d'ammoniaque à entrer en combinaison se trouve épuisée.

Deux principes polyatomiques s'unissent-ils ensemble, chacun d'eux apporte la limite qui lui correspond. Soit, par exemple, la glycérine, triatomique, et l'ammoniaque, tétratomique : 1 équivalent d'ammoniaque pourra s'unir avec 4 équivalents de glycérine au plus, et chaque équivalent de glycérine pourra fixer jusqu'à 3 équivalents d'ammoniaque. Entre les deux limites, 1 : 4 et 3 : 1, tous les rapports sont possibles.

Or il faut remarquer que les rapports seuls sont exprimés ici, et non les nombres absolus d'équivalents de glycérine et d'ammoniaque qui peuvent entrer en combinaison. Ceux-ci peuvent varier indéfiniment. En d'autres termes, on ne voit actuellement aucune nécessité qui détermine le nombre maximum d'équivalents d'un principe polyatomique, susceptibles de s'unir avec un nombre suffisamment élevé d'équivalents d'un autre principe polyatomique. Et ce qui semble prouver que cette limite n'existe pas en réalité, c'est l'étude des amides.

En effet, pour se borner au cas plus simple, celui d'un acide bibasique, à savoir l'acide carbonique, dans les combinaisons de cet acide avec l'ammoniaque, le rapport limite est celui de 1 : 2. Or on a vu (1) qu'il existe certains amides, tels que le mélam et l'acide mellonhydrique, qui sont dérivés, l'un de 6 équivalents d'acide et de 11 équivalents d'ammoniaque, l'autre de 9 équivalents d'acide et de 13 équivalents d'ammoniaque.

Ce qui rend possibles de telles accumulations d'équivalents, c'est l'aptitude à entrer en combinaison qui subsiste dans les dérivés primaires, secondaires, etc., des corps polyatomiques. Par suite de cette aptitude, ces dérivés peuvent contracter de nouveau union avec leurs propres générateurs, ce qui s'oppose à l'épuisement absolu de leur capacité de saturation.

---

(1) T. I, p. 412.

Soit, par exemple, un corps triatomique, tel que la glycérine : en s'unissant avec un autre corps monoatomique, diatomique, etc., à équivalents égaux, avec perte de 2 équivalents d'eau, il fournit un dérivé primaire qui conserve les aptitudes d'un alcool diatomique (1). Ce dérivé peut donc se combiner, soit aux acides, soit aux alcools. Par conséquent, la glycérine pourra s'unir encore avec ce même dérivé à équivalents égaux, avec séparation de 2 équivalents d'eau ; d'où résultera un nouveau dérivé, qui demeure apte à jouer le rôle d'un alcool diatomique. A ce titre, il pourra se combiner encore avec un nouvel équivalent d'acide, d'alcool ou de glycérine, etc.

On voit ici clairement suivant quel mécanisme s'opèrent ces formations de composés de plus en plus compliqués, sans cependant sortir du cercle des générateurs fondamentaux. Ces généralités trouvent de nombreuses applications dans l'étude des amides et dans celle des saccharides naturels.

§ 9.

COMBINAISONS DIVERSES.

En dehors des catégories générales qui viennent d'être signalées, il existe un certain nombre de combinaisons formées en vertu d'affinités individuelles et comparables aux hydrates salins.

Ces combinaisons se distinguent par leur formation facile, par leur peu de stabilité et par ce fait, que l'union de leurs composants s'opère sans élimination d'eau ou d'une substance équivalente : ceci leur permet de se dédoubler sous les influences les plus légères. En raison de la même circonstance, ces corps sont éminemment propres à l'examen des modifications apportées aux propriétés physiques des deux éléments d'une combinaison par le seul fait de leur union. En effet, les deux composants subsistent intégralement dans un composé de cette espèce, et ils y conservent un état moléculaire aussi voisin que possible de celui qu'ils possédaient à l'état de liberté.

Aucune loi générale ne présidant à la production de ces

(1) *Voir* t. I, p. 441 et suivantes, et t. II, p. 43.

combinaisons, ni à la construction de leurs formules, il suffira de signaler ici brièvement les exemples les plus caractéristiques. On peut les rapporter provisoirement à cinq catégories principales, savoir :

1°. Les combinaisons que les chlorures métalliques et les chlorures terreux forment avec un grand nombre de matières organiques.

Telles sont les combinaisons des alcools avec les chlorures de zinc, de fer, de magnésium, de calcium, d'arsenic; avec les fluorures de bore, de silicium, etc.;

Celles de l'éther avec les chlorures d'étain et d'antimoine;

Celles de l'éther chlorhydrique avec le chlorure d'antimoine;

Celles de l'éther acétique avec le chlorure de calcium;

Celles des éthers iodhydrique et sulfhydrique avec les chlorures et iodures de mercure, et probablement avec divers sels d'argent, de platine et de protoxyde de cuivre;

Les combinaisons de l'oxyde de carbone et de l'éther carbamique sulfuré avec le protochlorure de cuivre;

Celles de l'acide cyanhydrique avec les chlorures métalliques; celles de l'urée avec les chlorures de sodium, de mercure, etc.; celles de divers amides avec les mêmes chlorures; celles des sucres avec les chlorures alcalins; celle de la coumarine avec le chlorure d'antimoine, etc.

2°. Les combinaisons analogues formées par divers oxysels métalliques et terreux.

Telles sont les combinaisons de l'alcool avec les nitrates de chaux, de magnésie, de zinc, etc.; celles de divers composés sulfurés, iodurés et amidés avec le nitrate d'argent et avec plusieurs sels métalliques;

Celle du sucre avec le sulfate de cuivre, etc.

3°. Les combinaisons formées par l'union directe des principes organiques avec certains composés binaires.

Telles sont les combinaisons du camphre avec les acides sulfureux, chlorhydrique et hyponitrique;

Celles du bioxyde d'azote avec l'essence de fenouil, avec l'acide pélargonique et avec les cyanoferrures (nitroprussiates);

Celle du chlorure de cyanogène avec l'acide cyanhydrique;

Celles de l'hydrogène sulfuré avec le chloroforme et avec divers composés chlorurés, etc.

4°. Les combinaisons particulières formées par l'union réciproque de deux composés organiques.

Telles sont les combinaisons formées entre le quinon et l'hydroquinon; entre l'alloxane et l'alloxantine;

Entre l'acide picrique et divers carbures pyrogénés, tels que la benzine, la naphtaline, etc.;

Entre le monochlorhydrate et le dichlorhydrate d'essence de térébenthine;

Entre l'acide cyanique et un grand nombre de substances diverses.

5°. Terminons en rappelant les affinités spéciales désignées sous le nom d'affinités capillaires, lesquelles déterminent la fixation des matières colorantes sur les étoffes, sur le noir animal et généralement sur la surface des corps solides, quels qu'ils soient. Ce sont elles qui produisent également la condensation des gaz sur le charbon et sur les corps poreux, etc. Ces affinités sont placées à la limite des phénomènes de combinaison et de dissolution; en raison de leur caractère électif, elles touchent de très-près à l'existence des composés peu stables qui viennent d'être énumérés.

Les composés compris dans ces diverses catégories sont beaucoup plus communs qu'on ne le croit en général; on les a souvent négligés pour se borner à l'examen des combinaisons stables et définitives. Ils méritent cependant d'être signalés ici, attendu qu'ils peuvent devenir précieux dans les recherches synthétiques, non-seulement en raison du jeu des réactions inattendues déduites de leur emploi, mais surtout à cause des indications qu'ils fournissent relativement au sens et à l'énergie des affinités particulières.

SECTION IV.

DÉDOUBLEMENTS.

---

§ 1.

Les matières organiques peuvent se scinder dans un grand nombre de circonstances, avec formation de deux composés binaires dont la somme représente la matière primitive, le plus

souvent accrue ou diminuée des éléments de l'eau. C'est ce phénomène que l'on désigne ici sous le nom de *dédoublement*. Il correspond au premier pas dans la série des décompositions; c'est en général à l'aide des composés résultants que l'on doit chercher d'abord à reproduire synthétiquement la substance primitive.

Ces mêmes dédoublements jouent un grand rôle dans la formation artificielle d'une multitude de substances organiques que l'on réussit à produire, non par voie de synthèse, mais par voie d'analyse.

Les dédoublements comprennent les phénomènes suivants, lesquels sont réciproques avec les phénomènes de combinaison directe développés précédemment:

1°. Déshydratation d'un principe simple;

2°. Élimination d'un hydracide;

3°. Dédoublement d'un principe complexe, avec génération d'un acide;

4°. Dédoublement d'un principe complexe, avec génération d'un alcali hydrogéné;

5°. Dédoublement d'un principe complexe, avec génération d'un carbure d'hydrogène;

6°. Dédoublement d'un principe complexe, avec génération d'un alcool;

7°. Dédoublement d'un principe complexe, avec génération d'un aldéhyde;

8°. Dédoublement d'un principe complexe, avec génération d'un phénol.

§ 2.

DÉSHYDRATATION.

1. Les phénomènes de déshydratation jouent un rôle essentiel dans la formation artificielle des composés organiques. Il suffit de citer à cet égard la production des carbures d'hydrogène au moyen des alcools; celle des amides et des nitriles, tels que la taurine, l'acide hippurique et l'acide cyanhydrique, par la déshydratation des sels ammoniacaux; celle de l'acide aconitique avec l'acide citrique; celle de l'acide fumarique avec l'acide malique, etc. En général on peut se proposer de renverser ainsi toutes les métamorphoses fondées sur des phé-

nomènes d'hydratation et de former tous les principes qui diffèrent par la perte des éléments de l'eau d'autres corps déjà obtenus artificiellement.

2. Toute matière organique qui renferme de l'hydrogène et de l'oxygène doit pouvoir perdre sous forme d'eau tout ou partie de ces deux corps simples; leur séparation s'opère par équivalents successifs, jusqu'à élimination complète de celui des deux éléments dont la proportion équivalente est la plus faible. Ce n'est pas tout : 2, 3, 4 ou un plus grand nombre d'équivalents du principe organique se réunissent parfois en un seul, par le fait de la déshydratation, sans que l'on puisse assigner à priori de terme à ces complications moléculaires.

Mais si les phénomènes de déshydratation conçus dans toute leur généralité n'offrent point d'autres limites que celles qui résultent de la composition même des substances organiques; en fait, ils sont d'ordinaire resserrés dans des limites expérimentales beaucoup plus étroites. Ceci résulte des conditions de la stabilité. Lorsqu'on veut pousser trop loin la déshydratation d'un composé déterminé, ce composé, avant d'atteindre la limite extrême indiquée par sa formule, se partage très-souvent en un certain nombre de substances carbonées plus simples.

L'acide oxalique hydraté fournit à cet égard un exemple facile à saisir : si l'on essaye de lui enlever sous forme d'eau tout l'hydrogène qu'il renferme, il ne fournit point de l'acide oxalique anhydre, comme on aurait pu s'y attendre :

$$\underset{\text{Acide oxalique}}{C^4H^2O^8} - H^2O^2 = \underset{\text{Acide oxalique anhydre.}}{C^4O^6};$$

mais, à sa place, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone :

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^4H^2O^8} - H^2O^2 = \underset{\text{Acide carbonique.}}{C^2O^4} + \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{C^2O^2}.$$

3. Venons au développement des phénomènes de déshydratation, tels qu'ils sont connus par l'expérience. Ils comprennent deux cas fondamentaux essentiellement distincts.

Le plus simple est celui de la déshydratation des composés analogues aux hydrates salins et dans lesquels l'eau n'est retenue d'ordinaire que par une affinité extrêmement faible. On ne

peut guère ramener ce cas à des types quelque peu généraux, bien que l'on passe parfois de la déshydratation de ces hydrates instables à celle des autres hydrates organiques par des transitions insensibles et difficiles à préciser avec exactitude.

L'autre cas, celui de la déshydratation des combinaisons organiques stables, va être résumé par quelques types généraux de formules.

I. *Alcools.*

1°. Les alcools à 2 équivalents d'oxygène peuvent perdre 1 ou 2 équivalents d'eau :

$$C^4H^6O^2 — C^4H^5O — C^4H^4.$$

Alcool. Ether. Ethylène.

Il paraît aussi exister des dérivés par déshydratation, formés par la condensation de plusieurs équivalents d'un alcool monoatomique, notamment quand il s'agit de l'alcool méthylique.

2°. Les alcools à 4 équivalents d'oxygène peuvent perdre 1, 2, 3, 4 équivalents d'eau :

$$C^4H^6O^4 — C^4H^5O^3 — C^4H^4O^2.$$

Glycol. Glycollide. Ether glycolique.

$$C^{20}H^{20}O^4 \ldots C^{20}H^{18}O^2 — C^{20}H^{17}O — C^{20}H^{16}.$$

Tétrahydrate. Dihydrate. Monohydrate. Carbure.

Il existe en outre des composés dérivés par déshydratation de 2 et de 3 équivalents des alcools diatomiques.

3°. Les alcools à 6 équivalents d'oxygène peuvent perdre théoriquement de 1 à 6 équivalents d'eau ; mais en fait on ne connaît pas de corps de cet ordre qui ait éliminé plus de 4 équivalents d'eau :

$$C^6H^8O^6 \ldots C^6H^5O^3 — C^6H^4O^2.$$

Glycérine. Ether glycérique. Acroléine.

4°. Sur la déshydratation des principes sucrés et sur leurs dérivés, tant simples que formés par la condensation de plusieurs équivalents en un seul, *voir* t. II, p. 314.

5°. Les phénols pourront sans doute fournir des dérivés correspondants aux mêmes types généraux que les alcools ; mais ces dérivés sont inconnus.

II. *Aldéhydes.*

1°. Les aldéhydes à 2 équivalents d'oxygène peuvent perdre 1 et 2 équivalents d'eau ; le premier dérivé est inconnu jusqu'à présent.

$C^{20}H^{16}O^2$...	$C^{20}H^{14}$.
Aldéhyde campholique.	Camphogène.

2°. Les acétones fournissent des dérivés pareils, et en outre d'autres corps dérivés de plusieurs équivalents d'acétone condensés en un seul (1).

Quant aux aldéhydes à 4 équivalents d'oxygène, aucun n'a encore fourni de dérivé par déshydratation.

III. *Acides.*

Les acides peuvent en général perdre 1 et 2 équivalents d'eau, quelle que soit leur basicité.

$C^{36}H^{36}O^4$ —	$C^{36}H^{35}O^3$ —	$C^{36}H^{34}O^2$.
Acide stéarique.	Acide stéarique anhydre.	Stéaride.
$C^6H^6O^6$ —	$C^6H^5O^5$ —	$C^6H^4O^4$.
Acide lactique.	Acide lactique anhydre.	Lactide.
$C^8H^6O^8$ —	$C^8H^5O^7$ —	$C^8H^4O^6$.
Acide succinique.	Acide succinique anhydre.	Succinide.
$C^{12}H^8O^{14}$...		$C^{12}H^6O^{12}$.
Acide citrique.		Acide aconitique.

On n'a guère dépassé ce terme; cependant certains acides très-oxygénés ont pu perdre jusqu'à 4 équivalents d'eau :

$C^8H^6O^{10}$...	$C^8H^4O^8$...	$C^8H^2O^6$.
Acide malique.	Acide fumarique.	Fumaride.

IV. *Principes complexes.*

Les principes complexes qui résultent de l'union de deux principes simples sont fréquemment susceptibles d'éprouver une certaine déshydratation sans se détruire.

---

(1) Voir t. I, p. 294.

1°. C'est là un phénomène régulier qui se présente dans l'étude des sels ammoniacaux et des amides; il préside notamment à la métamorphose des sels ammoniacaux en amides.

$$C^4H^2O^8, 2AzH^3 - 2H^2O^2 = C^4H^4Az^2O^4,$$

Oxalate d'ammoniaque. Oxamide.

et à celle des amides simples en nitriles :

$$C^4H^5AzO^2 - H^2O^2 = C^4H^3Az,$$

Amide acétique. Nitrile acétique.

$$C^4H^4Az^2O^4 - 2H^2O^2 = C^4Az^2;$$

Amide oxalique. Nitrile oxalique.

il se retrouve dans un grand nombre de cas dont on peut voir les formules dans la théorie générale des amides (t. I, p. 358 et suivantes).

2°. Les éthers des alcools monoatomiques n'offrent jusqu'ici qu'un seul exemple analogue :

$$C^{12}H^{10}O^8 - H^2O^2 = C^{12}H^8O^6.$$

Acide éthylsuccinique. Éthylsuccinide.

3°. Les glycérides fournissent plusieurs cas de ce genre, comme on l'a montré dans leur théorie générale :

$$C^6H^7ClO^4 - H^2O^2 = C^6H^5ClO^2,$$

Monochlorhydrine. Epichlorhydrine.

$$C^6H^6Cl^2O^2 - H^2O^2 = C^6H^4Cl^2.$$

Dichlorhydrine. Epidichlorhydrine.

4°. Enfin certains sels peuvent perdre une proportion d'eau supérieure à celle qui répondrait à l'acide anhydre; le tartrate de potasse et d'antimoine (émétique) en fournit un exemple.

4. Si l'on compare la fonction chimique du corps primitif avec celle du même corps privé des éléments de l'eau, on arrive à des résultats très-caractéristiques.

Il existe déjà des différences, légères à la vérité, entre les propriétés des sels et des autres composés hydratés et celles des mêmes corps privés de leur eau de cristallisation.

On rappellera également celles qui séparent les acides anhydres des acides hydratés, au point de vue de leur aptitude inégalement prompte à s'unir avec les bases.

Mais il est surtout remarquable de voir comment certains

acides polybasiques, en perdant les éléments de l'eau, forment des acides tout à fait distincts, quoique conservant la même basicité. Ainsi, par exemple, l'acide citrique, $C^{12}H^{8}O^{14}$, tribasique, en perdant $H^{2}O^{2}$, produit l'acide aconitique, $C^{12}H^{6}O^{12}$, également tribasique; l'acide malique, $C^{8}H^{6}O^{10}$, bibasique, produit l'acide fumarique, $C^{8}H^{4}O^{8}$, bibasique comme lui, etc. Ces phénomènes sont d'autant plus singuliers, qu'ils sont en désaccord avec les variations de basicité de l'acide phosphorique, lesquelles sont proportionnelles à sa déshydratation. Ici, au contraire, la capacité de saturation ne change point par suite de la déshydratation. Mais ce n'est point là, tant s'en faut, une relation générale, comme le témoigne la neutralité de l'oxyde de carbone opposée à l'acidité de l'acide formique.

Les différences entre les sels ammoniacaux, les amides et les nitriles, ne sont pas moins frappantes; elles sont d'autant plus accusées, que les derniers principes possèdent des affinités spéciales, bien plus caractérisées que celles des corps dont ils diffèrent par les éléments de l'eau.

Les alcools polyatomiques, en se déshydratant, donnent lieu à des phénomènes très-caractéristiques.

Tantôt ils fournissent des éthers véritables : c'est ainsi que la glycérine produit l'éther glycérique, le glycol l'éther glycolique, etc.

Tantôt ils donnent naissance à des aldéhydes : la glycérine, par exemple, engendre l'acroléine; le glycol peut engendrer l'aldéhyde, isomère du véritable éther glycolique.

Tantôt enfin un alcool polyatomique peut se transformer en acides très-bien caractérisés : c'est ainsi que les sucres produisent les acides glucique et apoglucique.

Un alcool peut donc devenir aldéhyde ou acide en se déshydratant, c'est-à-dire prendre un caractère électronégatif de plus en plus prononcé. Ce phénomène mérite d'autant plus d'être remarqué, que sa signification est contraire à celle des hydratations éprouvées par les aldéhydes sous l'influence des alcalis; car cette dernière engendre des acides (acides campholique, glycollique, etc.) (p. 384).

En résumé, certains aldéhydes diffèrent des alcools polyatomiques, corps plus électropositifs que ces aldéhydes, par les éléments de l'eau; et certains autres aldéhydes offrent préci-

sément la même différence de formules vis-à-vis des acides, c'est-à-dire de corps plus électronégatifs que ces mêmes aldéhydes. Une telle opposition dans le changement de fonction chimique ne saurait évidemment être le résultat nécessaire d'un seul et même phénomène de déshydratation; mais elle semble produite par la tendance contraire des forces mises en jeu pour provoquer, soit la fixation, soit l'élimination des éléments de l'eau. Car la transformation des aldéhydes en acides s'opère sous l'influence des alcalis, tandis que le changement des alcools en aldéhydes résulte de l'action de la chaleur et des acides ou des corps analogues.

5. Les méthodes par lesquelles on enlève à une substance organique les éléments de l'eau se partagent en deux catégories, suivant qu'elles sont directes ou indirectes. Leur mécanisme rappelle souvent celui de la déshydratation en chimie minérale.

Les méthodes directes reposent sur l'emploi de la chaleur et sur celui des agents avides d'eau ou propres à déterminer la séparation de cette substance. Voici quelques détails.

6. *Chaleur.* — On sait comment la chaleur est employée pour déshydrater les hydrates salins minéraux, les hydrates formés par les oxydes terreux et métalliques, enfin ceux qui dérivent de certains acides, tels, par exemple, que les acides silicique, borique, phosphorique, etc. Ces phénomènes s'opèrent avec une facilité très-inégale; car certains hydrates salins perdent déjà leur eau à la température ordinaire, tandis que la déshydratation complète de l'acide borique s'effectue seulement à la température rouge.

En chimie organique, la chaleur agit de la même manière et avec les mêmes nuances.

Les sels organiques hydratés perdent leur eau de cristallisation, tantôt à froid et par efflorescence, tantôt avec le concours du vide, tantôt à 100, à 150, à 200 degrés. Il peut même arriver qu'ils la retiennent encore à la température à laquelle ils commencent à se décomposer : dans ce cas, la preuve de son existence résulte seulement de la comparaison de la formule du sel avec la formule de l'acide générateur.

La même diversité s'observe dans l'étude des acides, des bases organiques et d'une infinité d'autres corps. Ainsi la cho-

lestérine, les glucoses, la tréhalose, la mélézitose commencent déjà à se déshydrater par simple efflorescence, tandis que la lactose, $C^{12}H^{11}O^{11} + Aq$, ne perd son eau de cristallisation qu'à 150 degrés. D'ailleurs, dans ces derniers cas, il existe parfois une différence marquée entre les propriétés physiques et notamment entre le pouvoir rotatoire, la solubilité, etc., du composé cristallisé et celles du même corps déshydraté; ce qui est l'indice d'un certain changement dans l'état moléculaire du composé primitif.

Aussi est-il parfois difficile de distinguer dans la formule d'une substance neutre et non volatile l'eau de cristallisation proprement dite, de l'eau qui ne peut être séparée sans altérer profondément la constitution du composé. Tel est notamment le cas de la mannite, $C^{12}H^{14}O^{12}$, qui peut perdre, vers 200 degrés, 2 équivalents d'eau et devenir de la mannitane, $C^{12}H^{12}O^{10}$.

Dans ces cas extrêmes, la reproduction du composé primitif sous l'influence de l'eau ne s'opère plus en général qu'avec une certaine difficulté. Ces faits rappellent déjà la formation des pyrophosphates et des métaphosphates.

On passe ainsi à des phénomènes de déshydratation plus tranchés, et d'abord à ceux qui président à la métamorphose des acides hydratés polybasiques en acides anhydres, laquelle s'opère le plus souvent entre 150 et 250 degrés. Entre ces limites de température, la plupart des acides bibasiques se déshydratent; l'acide citrique se change en acide aconitique; l'acide malique, en acide fumarique; l'acide formique, en oxyde de carbone; les sels ammoniacaux, en amides; le sucre se transforme successivement en divers produits caraméliques, etc.

Ici la différence entre les corps déshydratés et leurs générateurs devient de plus en plus tranchée, sans cependant exclure en général la possibilité des métamorphoses réciproques.

A une température plus haute s'opèrent des déshydratations plus profondes et par le fait desquelles s'agrandit encore la distance entre le corps primitif et les produits de sa déshydratation. C'est ainsi que vers 300 degrés, la glycérine, $C^6H^8O^6$, se change en acroléine, $C^6H^4O^2$; les matières caraméliques fournissent des corps humoïdes de plus en plus voisins de la nature du charbon; les alcools monoatomiques eux-mêmes peuvent se déshydrater partiellement en éprouvant des con-

Il est bon de remarquer que l'acide sulfurique agit d'ordinaire à une température telle, que l'eau dont il détermine la formation, loin d'être retenue par lui, distille avec le composé déshydraté ; c'est ce qui arrive, par exemple, dans la métamorphose de l'alcool en éther et en gaz oléfiant. On reviendra ailleurs sur l'interprétation de ces faits.

L'acide sulfurique paraît impropre à déshydrater les amides.

3°. Au lieu de recourir à l'acide sulfurique concentré, on peut employer ce même acide étendu d'eau, ou bien encore les acides moins énergiques, tels que les acides chlorhydrique, nitrique, phosphorique, oxalique, etc., soit concentrés, soit même étendus d'une grande quantité d'eau.

C'est ainsi que l'alcool peut être changé en éther hydrique, sous l'influence des acides sulfurique ou chlorhydrique dilués, pourvu que l'on opère dans des vases scellés et à une température comprise entre 150 et 200 degrés.

De même le tétrahydrate.................. $C^{20}H^{20}O^{4}$
soumis à l'influence d'une trace d'acide sulfurique dilué ou d'un autre acide, peut être changé à 100 degrés et presque immédiatement en monohydrate.................................. $C^{20}H^{17}O$
la saligénine.................................. $C^{14}H^{8}O^{4}$
sous les mêmes influences, devient salirétine... $C^{14}H^{6}O^{2}$
la mannite.................................. $C^{12}H^{14}O^{12}$
par le contact prolongé à 100 degrés de l'acide chlorhydrique concentré, se transforme en mannitane.................................. $C^{12}H^{12}O^{10}$
les sucres, sous l'influence des acides minéraux étendus et bouillants, donnent naissance aux acides glucique, apoglucique, ulmique, humique, etc.

Ce qui caractérise ces nouveaux phénomènes de déshydratation, c'est qu'ils s'opèrent en présence de l'eau, et le plus souvent sans que les acides employés entrent pour leur propre compte en combinaison : les déshydratations n'ont donc pas lieu à cause de l'affinité des acides pour l'eau s'exerçant directement, mais en vertu d'une action de contact toute spéciale.

4°. Le chlorure de zinc, les chlorures métalliques, les chlorures mêmes de calcium, de strontium, etc., et jusqu'au chlorhydrate d'ammoniaque, peuvent également changer l'alcool en

et celle des $\frac{2}{3}$ de l'oxygène de la glycérine, $C^6H^8O^6$, qui devient de l'acroléine, $C^6H^4O^2$.

Enfin l'acide phosphorique anhydre peut changer en nitrile l'amide ou le sel ammoniacal d'un acide monobasique (1).

Dans ces diverses réactions, l'acide phosphorique n'est vraiment efficace que vis-à-vis des composés suffisamment stables et susceptibles de se déshydrater à une température inférieure à 200 degrés. Mais s'ils ne sont attaqués qu'à une température plus haute, ou s'ils sont, au contraire, trop altérables, les principes organiques éprouvent une décomposition plus compliquée. C'est ce qui arrive dans la plupart des cas, et notamment avec l'acide acétique et les acides volatils analogues.

2°. L'acide sulfurique concentré exige encore plus de ménagements dans son application; en effet, en même temps qu'il déshydrate, il tend à exercer une action oxydante, laquelle s'accompagne d'un dégagement d'acide sulfureux. Cependant l'acide sulfurique est très-efficace dans un grand nombre de circonstances. Par exemple, il détermine au-dessous de 100 degrés la séparation de l'acide formique en eau et en oxyde de carbone, séparation qui ne s'opérerait spontanément qu'au-dessus de 200 degrés.

Il provoque à 140 degrés la décomposition de l'alcool en eau et éther :

$$C^4H^6O^2 = C^4H^5O + HO,$$

décomposition que la chaleur seule est impuissante à produire. A 160 degrés, il donne lieu à la décomposition de l'alcool en eau et gaz oléfiant :

$$C^4H^6O^2 = C^4H^4 + 2HO,$$

décomposition que la chaleur seule n'opérerait qu'au rouge et dans des conditions de destruction plus compliquées.

Le même acide change généralement les alcools et les aldéhydes à 2 équivalents d'oxygène en carbures d'hydrogène; mais sous l'influence même de l'acide qui détermine leur formation, ces carbures sont souvent modifiés et métamorphosés en des principes polymériques.

---

(1) Dumas, Leblanc et Malaguti, *Comptes rendus*, t. XXV, p. 474; 1847.

Il est bon de remarquer que l'acide sulfurique agit d'ordinaire à une température telle, que l'eau dont il détermine la formation, loin d'être retenue par lui, distille avec le composé déshydraté; c'est ce qui arrive, par exemple, dans la métamorphose de l'alcool en éther et en gaz oléfiant. On reviendra ailleurs sur l'interprétation de ces faits.

L'acide sulfurique paraît impropre à déshydrater les amides.

3°. Au lieu de recourir à l'acide sulfurique concentré, on peut employer ce même acide étendu d'eau, ou bien encore les acides moins énergiques, tels que les acides chlorhydrique, nitrique, phosphorique, oxalique, etc., soit concentrés, soit même étendus d'une grande quantité d'eau.

C'est ainsi que l'alcool peut être changé en éther hydrique, sous l'influence des acides sulfurique ou chlorhydrique dilués, pourvu que l'on opère dans des vases scellés et à une température comprise entre 150 et 200 degrés.

De même le tétrahydrate.................. $C^{20}H^{20}O^{4}$
soumis à l'influence d'une trace d'acide sulfurique dilué ou d'un autre acide, peut être changé à 100 degrés et presque immédiatement en monohydrate.................................. $C^{20}H^{17}O$
la saligénine.................................. $C^{14}H^{8}O^{4}$
sous les mêmes influences, devient salirétine... $C^{14}H^{6}O^{2}$
la mannite..................................... $C^{12}H^{14}O^{12}$
par le contact prolongé à 100 degrés de l'acide chlorhydrique concentré, se transforme en mannitane.. $C^{12}H^{12}O^{10}$
les sucres, sous l'influence des acides minéraux étendus et bouillants, donnent naissance aux acides glucique, apoglucique, ulmique, humique, etc.

Ce qui caractérise ces nouveaux phénomènes de déshydratation, c'est qu'ils s'opèrent en présence de l'eau, et le plus souvent sans que les acides employés entrent pour leur propre compte en combinaison : les déshydratations n'ont donc pas lieu à cause de l'affinité des acides pour l'eau s'exerçant directement, mais en vertu d'une action de contact toute spéciale.

4°. Le chlorure de zinc, les chlorures métalliques, les chlorures mêmes de calcium, de strontium, etc., et jusqu'au chlorhydrate d'ammoniaque, peuvent également changer l'alcool en

éther hydrique ou en carbure d'hydrogène; le tétrahydrate, $C^{20}H^{20}O^{4}$, en monohydrate, $C^{20}H^{17}O$; la glycérine en acroléine, les sucres en matières humoïdes, etc. Tous ces effets se développent avec une intensité et à une température variables suivant les chlorures employés.

Le chlorure de zinc provoque les déshydratations, de la manière la plus nette et dès la température la plus basse possible. C'est ainsi qu'il change généralement, entre 100 et 200 degrés, les alcools (1) et plusieurs aldéhydes à 2 équivalents d'oxygène, en carbures d'hydrogène, et qu'il métamorphose les glycols, $C^{2n}H^{2n+2}O^{4}$, en aldéhydes, $C^{2n}H^{2n}O^{2}$ (2).

Il ne donne lieu à aucun phénomène d'oxydation; mais son action s'accompagne souvent de diverses complications secondaires, telles que la production d'un éther chlorhydrique et d'un oxychlorure de zinc complémentaire.

Parfois aussi le chlorure de zinc provoque la modification isomérique préalable, soit du corps sur lequel il agit, soit de celui dont il détermine la formation. C'est ce qui arrive fréquemment dans la métamorphose des alcools et des aldéhydes en carbures d'hydrogène. L'amylène, par exemple, formé aux dépens de l'alcool amylique sous l'influence du chlorure de zinc, est accompagné par des carbures polymères deux et trois fois aussi condensés (3).

De même les aldéhydes produits aux dépens des glycols ne sont pas les produits directs de la déshydratation de ces derniers, c'est-à-dire les véritables éthers glycoliques; mais ce sont simplement leurs isomères.

La plupart des chlorures métalliques (4) agissent comme le chlorure de zinc. Dans le cas où l'on opère avec les chlorures facilement décomposables par l'eau, tels que ceux d'arsenic, d'antimoine, etc., la réaction s'accompagne nécessairement d'une production d'acide chlorhydrique, et ce dernier acide peut exercer diverses réactions secondaires, transformer, par exemple, une portion des alcools en éthers chlorhydriques.

---

(1) MASSON, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXIX, p. 240; 1838.

(2) WURTZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 423; 1859.

(3) BALARD, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XII, p. 323; 1844.

(4) KUHLMANN, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXXIII, p. 106 et 192; 1840.

L'action du chlorure de calcium est la plus nette de toutes, à ce point de vue, car ce chlorure n'est pas décomposable par l'eau, dans les conditions où il réagit sur les matières organiques. Mais son action s'exerce à une température plus haute que celle des chlorures précédents, ce qui s'oppose à son emploi vis-à-vis des corps altérables par ce degré de chaleur. C'est ainsi qu'il déshydrate partiellement, à 200 degrés, le tétrahydrate, $C^{20}H^{20}O^4$; à 360 degrés, sous l'influence du temps et des vases scellés, il change l'alcool ordinaire en éther hydrique et en gaz oléfiant (1).

Le chlorhydrate d'ammoniaque éthérifie également l'alcool ordinaire vers 400 degrés, et l'alcool méthylique dès 360 degrés (2).

5°. La baryte et la chaux, malgré leur grande affinité pour l'eau, ne jouent le rôle d'agents déshydratants que dans des cas exceptionnels, par exemple dans la métamorphose à une haute température de certains amides en nitriles (3), ou dans celle des glucoses en acide glucique. En général ces agents, en raison de leurs propriétés alcalines, tendent à déterminer la formation de l'acide carbonique, plutôt que celle de l'eau.

8. *Déshydratation indirecte.* — Au lieu de déshydrater les corps par voie directe, on peut détruire les éléments de l'eau dans un composé organique, tantôt en opérant sur le composé lui-même; tantôt en l'engageant dans une combinaison dont la décomposition ultérieure le fournit déshydraté; tantôt enfin en formant avec lui deux combinaisons antagonistes, entre lesquelles on opère ensuite une double décomposition. Voici des détails sur ces méthodes.

1°. On détruit les éléments de l'eau au sein de divers composés organiques, en les traitant par le potassium; dans ces conditions, ils perdent à la fois de l'oxygène qui se fixe sur le métal et de l'hydrogène qui se dégage. C'est ainsi que l'on explique l'action du potassium sur diverses essences, sur les hydrates du carbure $C^{20}H^{16}$, etc. De même l'on obtient par l'action

(1) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 55 et 60; 1853.

(2) Même Recueil, p. 63.

(3) Laurent et Chancel, *Comptes rendus*, t. XXV, p. 884; 1847.

du potassium sur l'éther succinique un composé qui diffère de l'acide éthylsuccinique, $C^{12}H^{10}O^8$, par 2 équivalents d'eau (1).

2°. Un corps peut se déshydrater en passant par une combinaison. Par exemple, si l'on change un alcool en éther bromhydrique ou nitrique, la décomposition ultérieure d'un tel éther par la potasse aqueuse peut produire un éther hydrique (2) :

$$\underset{\text{Éther méthylnitrique.}}{C^2H^3O, AzO^5} + KO = \underset{\text{Éther méthylique.}}{C^2H^3O} + KO, AzO^5,$$

De même la glycérine, $C^6H^8O^6$, peut être changée en iodhydrine, dont la décomposition ultérieure donne naissance à l'éther glycérique, $C^6H^5O^3$.

Enfin, si l'on remarque qu'un éther iodhydrique peut généralement être transformé dans l'éther hydrique correspondant par l'action des oxydes d'argent ou de mercure (3), on pourra déduire aisément de ce fait une méthode générale pour métamorphoser un alcool dans un éther simple qui en diffère par les éléments de l'eau :

$$\left\{\begin{array}{l}\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + HI - H^2O^2 = \underset{\text{Ether iodhydrique.}}{C^4H^5I.} \\ \underset{\text{Ether iodhydrique}}{C^4H^5I} + AgO = \underset{\text{Ether hydrique.}}{C^4H^5O} + AgI.\end{array}\right.$$

3°. Au lieu de chercher à transformer par l'action directe des alcalis un composé chlorhydrique ou iodhydrique, dérivé d'un certain générateur oxygéné, dans un corps moins hydraté que le corps primitif, il est préférable de faire agir le composé chlorhydrique ou iodhydrique sur la combinaison du même générateur avec une base alcaline ou métallique, par exemple l'éther iodhydrique sur l'alooolate de potasse :

$$\underset{\text{Ether iodhydrique}}{C^4H^5I} + \underset{\text{Alcoolate de potasse.}}{C^4H^5KO^2} = \underset{\text{Ether hydrique.}}{2C^4H^5O} + \underset{\text{Iodure de potassium.}}{KI,}$$

méthode ingénieuse (4) dans laquelle les éléments actifs que

(1) FEHLING, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLIX, p. 192; 1844.

(2) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 282; 1855. — *Comptes rendus*, t. XLIX, p. 212; 1859.

(3) T. I, p. 124.

(4) WILLIAMSON, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXI, p. 73; 1852.

l'on veut opposer sont tous deux combinés séparément au principe que l'on cherche à déshydrater. Or dans la formation de ces deux combinaisons les éléments de l'eau ont été séparés, comme il est facile de le reconnaître en comparant la formule de l'éther iodhydrique à celle de l'alcool, et la formule de l'alcoolate de potasse à la somme de celles de l'alcool et de la potasse. D'où il résulte que, la réaction réciproque des deux composés donnant lieu à l'élimination d'un sel haloïde, le reste de leurs éléments se sépare nécessairement à l'état anhydre. C'est ce qui fait la généralité de cette méthode.

Elle s'applique principalement à la préparation des éthers hydriques et à celle des acides anhydres. C'est même jusqu'à présent la seule méthode qui permette d'obtenir les acides monobasiques anhydres (1).

On prépare ces corps par l'action d'un chlorure acide sur un sel du même acide :

$$\underset{\text{Chlorure acétique.}}{C^4H^3O^2Cl} + \underset{\text{Acétate de potasse.}}{C^4H^3KO^4} = \underset{\text{Acide acétique anhydre.}}{2C^4H^3O^3} + KCl.$$

On peut même se dispenser de former le chlorure acide à l'avance, en faisant agir sur le sel la proportion de perchlorure de phosphore convenable; on obtient ainsi le chlorure acide à l'état naissant, aux dépens de la moitié de la substance saline; il réagit immédiatement sur le reste, et l'acide anhydre est produit du premier coup.

Au fond, ceci revient à détruire dans l'acétate de potasse les éléments de la base que l'on peut concevoir unie à l'acide anhydre : le chlore du perchlorure se porte sur le potassium de la potasse, tandis que le phosphore s'empare de son oxygène et forme de l'acide phosphorique :

$$5KO + PCl^5 = 5KCl + PO^5;$$

ce dernier s'unit d'ailleurs de son côté avec une nouvelle proportion de potasse.

Malgré sa généralité, ce procédé n'est cependant pas applicable dans tous les cas; car il ne convient point vis-à-vis des corps altérables par le perchlorure de phosphore, c'est-à-dire

(1) Gerhardt, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 299; 1853.

vis-à-vis des sucres, des essences et de la plupart des matières fixes.

§ 3.

ÉLIMINATION D'UN HYDRACIDE.

1. Les composés organiques qui renferment du chlore, du brome, de l'iode, du soufre, etc., peuvent en général perdre ces éléments par équivalents successifs, sous la forme d'un hydracide correspondant. Tantôt l'élimination s'opère intégralement et sans remplacement, aux dépens du composé primitif, tantôt ce dernier composé fixe en même temps les éléments de l'eau.

2. L'importance que présente l'élimination des hydracides dans la synthèse est fort grande; elle a été signalée ailleurs (p. 386 et suivantes) : on rappellera seulement que sur cette élimination, comme intermédiaire, repose la métamorphose des carbures alcooliques en alcools, en passant par leurs éthers chlorhydrique ou iodhydrique, celle du gaz des marais en alcool méthylique, celle enfin de divers acides en acides plus oxygénés, en passant par des composés chlorurés, etc.

3. Les limites qui président à l'élimination des hydracides sont faciles à assigner à priori, car elles sont réciproques avec celles qui concernent la fixation des mêmes hydracides. En général, on peut concevoir qu'un composé chloruré ou sulfuré perde tout son chlore ou tout son soufre sous forme d'hydracide et sans remplacement équivalent des éléments de l'eau, s'il contient un nombre suffisant d'équivalents d'hydrogène; dans le cas contraire, ce nombre même assigne évidemment la limite absolue de la décomposition.

Si l'élimination de l'hydracide est accompagnée par la fixation des éléments de l'eau, la totalité du chlore ou du soufre peut se séparer sous forme d'hydracide et se trouver remplacée par une proportion équivalente d'oxygène; en même temps, les éléments d'un certain nombre d'équivalents d'eau pourront se fixer sur le nouveau composé. Entre cette proportion d'eau surajoutée et la proportion d'hydracide éliminée, il n'existe à priori d'autres relations que celles qui résultent de la stabilité générale des composés organiques.

Telles sont les limites théoriques de l'élimination des hydracides; mais les limites expérimentales sont plus resserrées.

En fait, on n'a réussi à éliminer que 2 équivalents d'hydracide, au plus, sans fixation simultanée des éléments de l'eau. Dans les cas où cette fixation intervient, on a pu déplacer jusqu'à 6 équivalents de chlore, 3 équivalents de brome et d'iode et jusqu'à 4 équivalents de soufre, sous des formes équivalentes à l'élimination d'un hydracide. Enfin la proportion d'eau fixée lors d'une semblable élimination n'a jamais dépassé 8 équivalents.

4. L'élimination d'un hydracide comprend deux cas essentiellement distincts, selon qu'il s'agit de chlorhydrates ou de sulfhydrates peu stables, comparables aux hydrates salins, et, pour ainsi dire, accidentels, ou bien de combinaisons plus stables et formées suivant des relations générales et régulières.

Comme exemple des combinaisons de la première espèce, on peut rappeler le chlorhydrate de camphre, qui régénère le camphre en perdant son hydracide au contact de l'atmosphère, et le sulfhydrate de chloroforme, dont l'existence n'est possible qu'à une température voisine de zéro.

Quant aux combinaisons plus stables, sans rappeler ici les chlorhydrates proprement dits, formés par les alcalis organiques et analogues au chlorhydrate d'ammoniaque, voici quelques-uns des types généraux qui représentent la séparation des hydracides contenus dans la plupart d'entre elles.

I. *Éthers chlorhydriques et sulfhydriques.*

1°. Perte totale d'hydracide, sans remplacement :

$$\underset{\text{Ether chlorhydrique.}}{C^4H^5Cl} - HCl = \underset{\text{Ethylène.}}{C^4H^4} \quad \Big| \quad \underset{\text{Alcool disulfhydrique.}}{C^4H^6S^2} - H^2S^2 = \underset{\text{Ethylène.}}{C^4H^4}$$

$$\underset{\text{Dichlorhydrate.}}{C^{20}H^{16}, 2HCl} - 2HCl = \underset{\text{Carbure.}}{C^{20}H^{16}}.$$

2°. Perte partielle d'hydracide, sans remplacement :

$$\underset{\text{Dichlorhydrine.}}{C^6H^6Cl^2O^2} - HCl = \underset{\text{Epichlorhydrine (1).}}{C^6H^5ClO^2},$$

$$\underset{\text{Chlorure d'éthylène.}}{C^4H^4Cl^2} - HCl = \underset{\text{Ethylène chloré}}{C^4H^3Cl},$$

$$\underset{\text{Trichlorhydrine.}}{C^6H^5Cl^3} - HCl = \underset{\text{Epidichlorhydrine (1).}}{C^6H^4Cl^2}.$$

(1) Cette transformation vient d'être réalisée directement par M. Reboul dans des expériences inédites.

3°. Perte d'hydracide, avec remplacement par les éléments de l'eau :

(*a*) *n* équivalents d'hydracide remplacés par 2*n* équivalents d'eau (cas normal) :

C^2H^3Cl Éther méthylchlorhydrique.	$-\ HCl + H^2O^2 =$	$C^2H^4O^2$, Alcool méthylique.
$C^6H^6Cl^2O^2$ Dichlorhydrine.	$-\ 2HCl + 2H^2O^2 =$	$C^6H^8O^6$, Glycérine.
$C^4H^4Br^2$ Glycol dibromhydrique.	$-\ 2HBr + 2H^2O^2 =$	$C^4H^6O^4$, Glycol.
$C^6H^5Cl^3$ Trichlorhydrine.	$-\ 3HCl + 3H^2O^2 =$	$C^6H^8O^6$. Glycérine.

(*b*) $nHCl$ remplacés par nHO :

C^4H^5Br Éther bromhydrique.	$-\ HCl + HO =$	C^4H^5O, Éther hydrique.
$C^4H^6S^2$ Alcool disulfhydrique.	$-\ H^2S^2 + H^2O^2 =$	$C^4H^6O^2$, Alcool.

(*c*) $nHCl$ remplacés par un nombre d'équivalents d'eau supérieur à 2*n* :

$C^6H^5ClO^2$ Épichlorhydrine.	$-\ HCl + 2H^2O^2 =$	$C^6H^8O^6$, Glycérine.
$C^6H^4Cl^2$ Épidichlorhydrine.	$-\ 2HCl + 3H^2O^2 =$	$C^6H^8O^6$. Glycérine.

(*d*) $nHCl$ remplacés par un nombre d'équivalents d'eau inférieur à *n* :

$$C^{20}H^{16}, 2HCl - 2HCl + HO = C^{20}H^{17}O.$$

Dichlorhydrate. Monohydrate.

II. *Dérivés chlorurés et sulfurés des carbures d'hydrogène, autres que les éthers chlorhydriques et sulfhydriques* (1).

1°. Perte d'hydracide sans remplacement :

$C^{12}H^6Cl^6$ Trichlorure de benzine.	$-\ 3HCl =$	$C^{12}H^3Cl^3$, Benzine trichlorée.
$C^{20}H^8Cl^4$ Bichlorure de naphtaline.	$-\ 2HCl =$	$C^{20}H^6Cl^2$, Naphtaline bichlorée.
$C^{20}H^8Cl^2$ Protochlorure de naphtaline.	$-\ HCl =$	$C^{20}H^7Cl$. Naphtaline monochlorée.

(1) Il est probable que ces dérivés devront être réunis plus tard dans une seule et même catégorie avec les éthers chlorhydriques et les composés analogues.

2°. Perte d'hydracide avec remplacement :

$C^2HCl^3 - 3HCl + 3HO + HO = C^2HO^3, HO,$
Formène trichloré. Acide formique (1).

$C^2Cl^4 - 4HCl + 4HO = C^2O^4,$
Formène quadrichloré. Acide carbonique.

$C^2S^4 - 4HS + 4HO = C^2O^4.$
Sulfure de carbone. Acide carbonique.

$C^4Cl^6 - 6HCl + 6HO + 2HO = C^4O^6, H^2O^2.$
Chlorure d'éthylène perchloré. Acide oxalique (1).

III. *Dérivés chlorhydriques des aldéhydes.*

$C^{14}H^6Cl^2 - 2HCl + 2HO = C^{14}H^6O^2,$
Benzylal dichlorhydrique. Benzylal.

$C^4H^4ClO - HCl + HO = C^4H^4O^2.$
Aldéhyde monochlorhydrique. Aldéhyde.

IV. *Chlorures et sulfures acides.*

$C^4H^3O^2Cl - HCl + HO = C^4H^3O^3,$
Oxychlorure acétique. Acide acétique anhydre.

$C^4H^3OCl^2 - 2HCl + 2HO = C^4H^3O^3,$
Autre oxychlorure. Acide acétique anhydre.

$C^4H^3Cl^3 - 3HCl + 3HO = C^4H^3O^3,$
Trichlorure acétique. Acide acétique anhydre.

$C^4H^3SO^2 - HS + HO = C^4H^3O^3,$
Sulfure acétique. Acide acétique anhydre.

$C^4H^4S^2O^2 - 2HCl + 2HO = C^4H^4O^4.$
Acide acétosulfhydrique. Acide acétique.

(*Voir encore* le n° II, 2°).

V. *Principes complexes chlorurés, sulfurés, etc.*

Ces principes éliminent également leur chlore ou leur soufre sous forme d'hydracide; mais en même temps le reste des éléments se partage en deux ou plusieurs principes distincts.

---

(1) L'acide anhydre étant inconnu, on a rapporté la métamorphose à l'acide hydraté, en mettant en évidence l'eau basique qu'il renferme.

A ce point de vue, leur mode de décomposition varie, suivant qu'ils dérivent d'un alcool polyatomique uni simultanément à un hydracide et à un oxacide, ou bien d'un éther ou d'un corps analogue modifié par substitution. On se bornera à citer trois exemples relatifs à ces deux cas distincts, et à renvoyer à ce qui a été dit au sujet des éthers chlorurés, t. I, p. 211, et au sujet des dérivés des alcools polyatomiques, t. II, p. 143.

$$C^{10}H^{8}Cl^{2}O^{4} - 2HCl + 6HO = C^{6}H^{8}O^{6} + C^{4}H^{4}O^{4},$$

Acétodichlorhydrine. — Glycérine. — Acide acétique.

$$C^{6}H^{4}Cl^{2}O^{4} - 2HCl + 4HO = C^{2}H^{2}O^{4} + C^{4}H^{4}O^{4},$$

Ether formique bichloré. — Ac. formique. — Acide acétique.

$$C^{8}Cl^{6}O^{8} - 6HCl + 8HO = C^{4}H^{2}O^{8} + 2C^{2}O^{4},$$

Ether méthyloxalique perchloré. — Ac. oxalique — Acide carbonique.

$$C^{12}Cl^{10}O^{8} - 4HCl + 8HO = C^{4}H^{2}O^{8} + 2C^{4}HCl^{3}O^{4}.$$

Ether oxalique perchloré. — Ac. oxalique. — Ac acétique trichloré.

5. Si l'on compare la fonction chimique d'un composé chloruré à celle du corps qui résulte de l'élimination de l'hydracide on remarque en général un accroissement d'activité chimique.

Lorsque l'hydracide s'élimine sans remplacement, le composé qui en résulte est plus actif que son générateur vis-à-vis des hydracides et de l'acide sulfurique, etc. C'est ce que l'on observe en comparant l'éthylène, $C^{4}H^{4}$, à l'éther chlorhydrique, $C^{4}H^{5}Cl$; et il en est probablement de même de l'éthylène chloré, $C^{4}H^{3}Cl$, relativement au chlorure d'éthylène, $C^{4}H^{4}Cl^{2}$, et de tous les corps analogues. Réciproquement, ce même éthylène, et ce même éthylène chloré, auront moins de tendance à entrer en réaction que leurs générateurs chlorhydriques vis-à-vis des alcalis et des corps analogues. Tout ceci est facile à concevoir et à expliquer.

Quand l'hydracide éliminé est remplacé par les éléments de l'eau, les mêmes remarques se présentent en général et avec plus d'évidence encore. En effet, dans cette circonstance, un composé neutre, analogue aux éthers, se change en un composé plus actif, tel qu'un alcool, un aldéhyde ou un acide : c'est ce qui arrive, par exemple, dans la métamorphose de

l'éther chlorhydrique.......................... $C^{4}H^{5}Cl$

en alcool.................................... $C^{4}H^{6}O^{2}$

du benzylal dichlorhydrique.................. $C^{14}H^6Cl^2$
en aldéhyde benzoïque...................... $C^{14}H^6O^2$
du formène trichloré......................... C^2HCl^3
en acide formique........................... C^2HO^3,HO
du chlorure d'éthylène perchloré........... C^4Cl^6
en acide oxalique........................... C^4O^6,H^2O^2
etc., etc.

La métamorphose d'un chlorure acide, tel que le chlorure acétique.................................. $C^4H^3ClO^2$
en acide acétique............................ $C^4H^4O^4$
ne semble pas de prime abord donner lieu à un accroissement d'activité chimique; car le chlorure acétique est actif, au moins au même titre que l'ensemble de ses deux dérivés. Mais si l'on compare entre eux, non les chlorures acides à équivalent peu élevé, tels que le précédent, mais ceux des acides à équivalent élevé, tels que le chlorure stéarique, on reconnaît que leur réaction sur les alcalis est bien moins rapide que celle de l'oxacide correspondant.

Enfin on obtient souvent des effets très-différents en éliminant un même nombre d'équivalents d'hydracide aux dépens de certains composés chlorurés dont la fonction semble tout à fait comparable. Ainsi, par exemple, le formène trichloré, C^2HCl^3, possède les propriétés d'un éther trichlorhydrique, analogue de tous points à la trichlorhydrine, $C^6H^5Cl^3$; mais en éliminant 3 équivalents d'hydracide dans la trichlorhydrine, on obtient un alcool triatomique correspondant, la glycérine :

$$\underset{\text{Trichlorhydrine.}}{C^6H^5Cl^3} - 3HCl + 3H^2O^2 = \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6},$$

tandis qu'en éliminant de même 3 équivalents d'hydracide dans le formène trichloré, on obtient un acide monobasique, l'acide formique :

$$\underset{\text{Formène trichloré.}}{C^2HCl^3} - 3HCl + 2H^2O^2 = \underset{\text{Acide formique.}}{C^2H^2O^4}.$$

Tout ce qui précède concerne essentiellement les composés chlorhydriques, bromhydriques et iodhydriques. Quant aux combinaisons sulfhydriques, elles donnent lieu à des remarques analogues. La seule différence consiste dans ceci, que l'élimination de l'hydracide leur enlève ce caractère spé-

cial aux substances sulfurées et qui a été signalé plus haut, savoir un mode d'activité distinct de celui des acides et des bases, et généralement des composés oxygénés (*voir* p. 400).

6. Venons aux procédés à l'aide desquels on réussit à éliminer les hydracides.

Cette élimination peut s'opérer, 1° par la seule action de la chaleur; 2° sous l'influence de l'eau; 3° sous l'influence d'un alcali; 4° sous l'influence d'un oxyde métallique; 5° sous l'influence d'un sel et par voie de double décomposition, en passant par l'intermédiaire d'une combinaison; 6° en faisant réagir sur le composé chlorhydrique les éléments alcooliques, de façon à produire un dérivé éthéré; 7° en faisant agir l'ammoniaque sur le composé chlorhydrique, de façon à produire un alcali ou un amide.

1°. *Chaleur.* — Il suffit de chauffer légèrement le chlorhydrate de camphre ou même de l'abandonner à lui-même au contact de l'air, pour le voir se résoudre en camphre et en acide chlorhydrique; mais cette instabilité est exceptionnelle.

Au contraire, la distillation, opérée à une température comprise entre 200 et 300 degrés, décompose un grand nombre de combinaisons chlorhydriques, bromhydriques, iodhydriques. Par exemple, elle dédouble l'éther éthalchlorhydrique en éthalène et en hydracide :

$$C^{32}H^{33}Cl = C^{32}H^{32} + HCl;$$

le protochlorure de naphtaline, en naphtaline monochlorée et en acide chlorhydrique :

$$C^{20}H^{8}Cl^{2} = C^{20}H^{7}Cl + HCl;$$

le perchlorure de naphtaline, en naphtaline bichlorée et en hydracide :

$$C^{20}H^{8}Cl^{4} = C^{20}H^{6}Cl^{2} + H^{2}Cl^{2}.$$

La chaleur rouge est plus efficace encore : elle détermine la séparation complète du chlore sous forme d'acide chlorhydrique, pourvu que l'hydrogène soit en proportion suffisante; mais en même temps le reste des éléments du corps éprouve une destruction compliquée. Cependant il existe divers cas où la métamorphose se réduit à un dédoublement. C'est ainsi que cette température convenablement réglée peut résoudre l'é-

ther chlorhydrique en gaz oléfiant et en acide chlorhydrique :

$$C^4H^5Cl = C^4H^4 + HCl.$$

2°. *Eau.* — Les phénomènes précédents s'appliquent essentiellement au cas où l'hydracide s'élimine sans remplacement. Mais le plus souvent les éléments de l'eau doivent intervenir.

Leur action est directe dans un certain nombre de cas; par exemple, la décomposition du dichlorhydrate, $C^{20}H^{16}, 2HCl$, s'opère à 100 degrés, sous la seule influence de l'eau, avec formation d'un monohydrate, $C^{20}H^{16}, HO$:

$$C^{20}H^{16}, 2HCl - 2HCl + HO = C^{20}H^{16}, HO.$$

La plupart des éthers chlorhydriques perdent à 200 ou même à 100 degrés, par l'action de l'eau, une partie de leur hydracide. L'action de l'eau est plus marquée encore dans la décomposition des chlorures acides :

$$\underset{\text{Chlorure acétique.}}{C^4H^3ClO^2} - HCl + 2HO = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4}.$$

3°. *Alcalis.* — En général cette élimination d'hydracide s'effectue avec plus de facilité et de netteté sous l'influence d'un alcali propre à déterminer la formation d'un chlorure minéral. Voici les cas principaux que l'on est conduit à distinguer dans cette réaction.

(*a*) Tantôt l'élimination est complète et s'opère sans remplacement. C'est ce qui arrive avec la plupart des chlorhydrates des alcalis organiques. Le même phénomène a lieu avec les chlorhydrates du carbure $C^{20}H^{16}$. Le dichlorhydrate peut perdre ainsi tout son acide, lorsque l'on opère avec un alcali anhydre :

$$C^{20}H^{16}, 2HCl + 2CaO = C^{20}H^{16} + 2CaCl + 2HO.$$

Le monochlorhydrate du même carbure perd également son acide sous l'influence de la chaux, au-dessus de 200 degrés :

$$C^{20}H^{16}, HCl + CaO = C^{20}H^{16} + CaCl + HO.$$

Il est digne de remarque que les carbures ainsi régénérés des deux chlorhydrates précédents sont isomères et non identiques avec le carbure primitif. Ils ont été profondément modifiés

par le chlorure de calcium produit simultanément. Entre autres différences, on observe qu'ils ont perdu le pouvoir rotatoire.

(*b*) Tantôt l'élimination de l'hydracide est incomplète, et s'opère encore sans remplacement. Ce qui s'observe notamment avec les chlorures et les bromures des carbures alcooliques; tous ces composés, traités à 100 degrés par la potasse dissoute dans l'alcool, perdent la moitié de l'élément halogène sous une forme équivalente à un hydracide, et fournissent un dérivé du carbure primitif :

$$C^{2n}H^{2n}Cl^2 + KO = C^{2n}H^{2n-1}Cl + HO + KCl,$$
$$C^{2n}H^{2n}Br^2 + KO = C^{2n}H^{2n-1}Br + HO.$$

(*c*) L'élimination d'un hydracide sous l'influence des alcalis, avec fixation équivalente des éléments de l'eau, est le cas le plus général. Cette réaction est comparable à la décomposition d'un chlorure métallique par un alcali. Elle s'applique surtout aux éthers chlorhydriques et aux chlorures acides, mais avec une facilité très-inégale.

Les chlorures acides sont décomposés à froid, et souvent même immédiatement, par les alcalis hydratés.

Quant aux éthers chlorhydriques et bromhydriques, leur décomposition par les alcalis est souvent très-lente et très-difficile, ce qui distingue à quelques égards ces éthers de ceux que les oxacides forment avec les mêmes alcools. Néanmoins la température de 100 degrés suffit presque toujours pour terminer la décomposition, surtout si l'on opère avec le concours d'un menstrue tel que l'alcool, dissolvant commun à l'éther et à l'alcali. On observe dans ces réactions des phénomènes très-divers, suivant la température et suivant les dissolvants employés : on a donné quelques détails sur ce point dans le tome Ier, p. 124 et 125.

Les mêmes remarques s'appliquent à la décomposition des autres composés chlorés, qui ne sont ni des chlorhydrates, ni des chlorures acides, ni des éthers. Elle est d'autant plus difficile en général, que le composé chloré renferme un plus grand nombre d'équivalents de chlore.

Cependant on parvient dans la plupart des cas à la réaliser avec le concours d'une température suffisamment élevée. Toutefois, si cette température est trop haute, on peut obtenir,

au lieu du corps oxygéné correspondant au composé chloré, les produits de sa destruction.

De telles complications s'observent particulièrement avec les combinaisons iodées, sans doute en raison de l'altérabilité facile de l'acide iodhydrique et de la grande tendance de l'iode à s'oxyder sous l'influence des alcalis; de cette dernière tendance résulte corrélativement une réduction partielle du composé organique. Ainsi, pour citer un exemple, les iodures des carbures alcooliques, traités par la potasse, perdent de l'iode, au lieu de perdre de l'acide iodhydrique. Ils ne fournissent pas des composés oxygénés analogues au glycol :

$$C^4H^4I^2 - H^2I^2 + 2H^2O^2 = C^4H^6O^4,$$

ou à l'éther glycolique, $C^4H^4O^2$; mais ils reproduisent le carbure alcoolique lui-même, c'est-à-dire un corps qui ne leur est pas équivalent, aux éléments près de l'eau ou d'un hydracide :

$$\underset{\text{Iodure d'éthylène.}}{C^4H^4I^2} - I^2 = \underset{\text{Ethylène.}}{C^4H^4}.$$

4°. *Oxydes métalliques.* — Pour éliminer un hydracide, il est souvent avantageux d'employer certains oxydes métalliques. Les oxydes d'argent et de mercure sont particulièrement propres à déterminer l'élimination des acides iodhydrique et bromhydrique; ceux de mercure et de plomb, à déterminer l'élimination de l'acide sulfhydrique.

Ces réactions ont lieu tantôt à la température ordinaire, tantôt à 100 degrés, tantôt même à une température comprise entre 100 et 200 degrés. Ce dernier terme ne peut guère être dépassé, sans risquer de provoquer des oxydations et des décompositions compliquées.

Si les oxydes métalliques sont particulièrement utiles dans l'élimination des hydracides, il est nécessaire d'observer que les phénomènes qu'ils provoquent n'exigent pas pour être expliqués l'intervention d'une affinité plus puissante, entre les hydracides formés par le chlore ou par le soufre et les oxydes métalliques, que celle qui sollicite les mêmes hydracides vis-à-vis des alcalis proprement dits. En général, les causes qui déterminent une réaction et qui rendent telle ou telle affinité plus promptement efficace, peuvent être indépendantes de l'énergie absolue de cette affinité. Il est bien plus facile de fixer

sur le sulfate de soude de l'eau de cristallisation que de combiner l'hydrogène avec l'oxygène; et cependant qui pourrait comparer l'affinité de l'eau pour le sulfate de soude avec celle qui maintient réunis les éléments de l'oxyde d'hydrogène? En un mot, la facilité avec laquelle une combinaison se produit ne donne en aucune façon la mesure de l'intensité des forces mises en jeu dans son accomplissement.

5°. *Sels alcalins et métalliques.* — Au lieu d'employer les bases ou les oxydes métalliques libres pour déplacer un hydracide, on peut souvent, et avec succès, avoir recours à ces mêmes bases combinées avec un oxacide, c'est-à-dire à un sel. En opérant ainsi, tantôt on élimine l'hydracide sans substitution (*voir* t. Ier, p. 154) :

$$\underset{\text{Camphol chlorhydrique.}}{C^{20}H^{17}Cl} + \underset{\text{Benzoate.}}{C^{14}H^5KO^4} = \underset{\text{Camphène.}}{C^{20}H^{16}} + \underset{\text{Chlorure.}}{KCl} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4},$$

tantôt on remplace dans un composé l'hydracide par l'oxacide du sel employé; c'est la nouvelle combinaison, qui traitée par un alcali, reproduit enfin le principe oxygéné cherché :

$$\underset{\text{Ether bromhydrique.}}{C^4H^5Br} + \underset{\text{Benzoate.}}{C^{14}H^5KO^4} = \underset{\text{Bromure.}}{KBr} + \underset{\text{Ether benzoïque.}}{C^{18}H^{10}O^4},$$

$$\underset{\text{Ether benzoïque.}}{C^{18}H^{10}O^4} + KO + HO = \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + \underset{\text{Benzoate.}}{C^{14}H^5KO^4}.$$

Si l'on opère avec un sel alcalin, la réaction a lieu, tantôt dès 100 degrés, tantôt au voisinage de 200 degrés seulement, en général avec le concours du temps.

Avec les sels d'argent, de mercure, de protoxyde de cuivre, etc., la réaction commence dès la température ordinaire, mais elle exige pour se compléter une température égale à 100 degrés ou même supérieure à ce terme.

En général, et surtout avec les composés iodhydriques et sulfhydriques, il se produit d'abord une combinaison du composé organique avec le sel métallique employé, puis une combinaison de ce même composé, et parfois même du composé oxygéné qui en dérive, avec l'iodure ou avec le sulfure qui provient de la réaction commencée. Ces diverses combinaisons servent d'intermédiaires à la réalisation de la métamorphose finale.

Malgré l'efficacité des oxydes métalliques, soit libres, soit

combinés aux oxacides pour déterminer l'élimination des hydracides, ces oxydes ne réussissent point dans tous les cas. Souvent leur réaction ne s'opère pas au-dessous de 200 degrés; tandis qu'au-dessus de ce terme, ils donnent lieu à des décompositions compliquées d'un tout autre ordre que le phénomène que l'on veut déterminer. Ici, comme dans beaucoup d'autres cas, l'instabilité des substances organiques vient troubler la généralité des prévisions et entraver la régularité systématique des métamorphoses.

6°. *Dérivés alcooliques.*—Au lieu de remplacer directement les éléments chlorhydriques par les éléments de l'eau, on peut opérer ce déplacement par les éléments de l'alcool et former un premier composé éthéré, destructible ultérieurement avec régénération du composé oxygéné cherché. C'est ce qui arrive, par exemple, lorsqu'on traite un chlorure acide par l'alcool, de façon à former un éther, décomposable à son tour par un alcali :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Chlorure benzoïque}}{C^{14}H^5ClO^2} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} = \underset{\text{Ether benzoïque.}}{C^{18}H^{10}O^4} + \underset{\text{Acide chlorhydrique}}{HCl}, \\ \underset{\text{Ether benzoïque.}}{C^{18}H^{10}O^4} + H^2O^2 = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} + C^4H^6O^2. \end{array}\right.$$

Au lieu d'employer l'alcool libre pour former le premier composé, on peut recourir à l'alcoolate de soude ou à la solution d'un alcali dans l'alcool (*voir* t. Ier, p. 125 et 128), ce qui détermine entre le composé chloré et les éléments alcooliques un antagonisme très-favorable à la réaction. Comme ces réactions sont souvent d'un emploi fort utile, on va les exposer avec quelque développement.

En général, un composé chloré ou bromé, traité soit par un alcool libre, soit par un alcoolate alcalin en proportion équivalente, peut échanger son hydracide contre un nombre égal d'équivalents d'alcool. C'est ainsi que prennent naissance les éthers des aldéhydes, les éthers silicique, borique et formique, tous trois trialcooliques, la diéthyline, etc.

$$\underset{\text{Benzylal dichlorhydrique.}}{C^{14}H^6Cl^2} + \underset{\text{Alcoolate.}}{2C^4H^5NaO^2} = \underset{\text{Benzylal diéthylique.}}{C^{22}H^{16}O^4} + 2NaCl,$$

$$\underset{\text{Formène trichloré.}}{C^2HCl^3} + \underset{\text{Alcoolate.}}{3C^4H^5NaO^2} = \underset{\text{Ether formique trialcoolique.}}{C^{14}H^{16}O^6} + 3NaCl.$$

$$\underset{\text{Éther bromhydrique.}}{2C^4H^5Br} + \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} + 2KO = \underset{\text{Diéthyline.}}{C^{14}H^{16}O^6} + 2KBr + 2HO$$

Cette métamorphose s'opère, tantôt par une réaction immédiate suivie d'une distillation, tantôt par une réaction prolongée à 100 degrés.

Le premier terme atteint, on dédouble le composé par un agent capable de s'unir avec les éléments alcooliques; ce qui peut se réaliser à l'aide d'un acide convenablement choisi :

$$\underset{\text{Benzylal diéthylique.}}{C^{22}H^{16}O^{4}} + \underset{\text{Ac. acétique.}}{2C^{4}H^{4}O^{4}} = \underset{\text{Ether acétique.}}{2C^{8}H^{8}O^{4}} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{2}} + H^{2}O^{2}.$$

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Ether formique trialcoolique.}}{C^{14}H^{16}O^{6}} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl} = \underset{\text{Ether chlorhydrique.}}{2C^{4}H^{5}Cl} + \underset{\text{Ether formique.}}{C^{6}H^{6}O^{4}} + H^{2}O^{2}. \\ \underset{\text{Éther formique.}}{C^{6}H^{6}O^{4}} + KO,HO = \underset{\text{Formiate.}}{C^{2}HKO^{4}} + \underset{\text{Alcool.}}{C^{4}H^{6}O^{2}}. \end{array}\right.$$

7°. *Ammoniaque.* — Au lieu de passer par l'intermédiaire d'une combinaison avec un oxacide ou avec un alcool, on peut quelquefois, pour éliminer un hydracide, recourir à la formation d'un composé ammoniacal, ultérieurement décomposable par d'autres réactions :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Ether bromhydrique.}}{C^{4}H^{5}Br} + AzH^{3} = \underset{\text{Ethylammine.}}{C^{4}H^{7}Az, HBr}, \\ \underset{\text{Ethylammine.}}{C^{4}H^{7}Az} - AzH^{3} + H^{2}O^{2} = \underset{\text{Alcool.}}{C^{4}H^{6}O^{2}}. \end{array}\right.$$

Diverses autres combinaisons permettent d'arriver au même résultat. Mais le mécanisme de ces actions est trop analogue aux précédents pour y insister davantage.

7. Telles sont les principales méthodes par lesquelles on réussit à opérer sous forme d'hydracide l'élimination du chlore contenu dans les composés chlorurés. Ici d'ailleurs, comme dans le cas des oxacides, l'emploi de ces méthodes donne lieu à une remarque essentielle et que l'on ne saurait passer sous silence; car elle établit une certaine démarcation entre les divers groupes des combinaisons organiques.

La plupart des composés chlorurés et bromurés peuvent échanger contre de l'oxygène la totalité de l'élément halogène qu'ils renferment et former des composés correspondants, entièrement privés de chlore et de brome; mais il n'en est pas toujours ainsi. En effet, dans beaucoup de cas, une partie

seulement de l'élément halogène s'élimine sous forme d'hydracide, tandis que le reste résiste opiniâtrément à un déplacement ultérieur. C'est ce qui arrive, par exemple, pour le chlorure de propylène chloré, $C^6H^5Cl^3$. Ce corps perd facilement 1 équivalent d'acide chlorhydrique, en formant du propylène bichloré, $C^6H^4Cl^2$; mais on n'a pas encore réussi à enlever au dernier composé, par le jeu régulier des agents d'hydratation, les 2 équivalents de chlore qu'il renferme.

En raison de leur résistance à de tels agents, ces composés chlorés semblent différer des éthers chlorhydriques ordinaires, et se distinguer par un mode de combinaison plus intime. Ceci est d'ailleurs conforme aux généralités que l'on a déjà signalées relativement à l'acide sulfurique, à l'acide nitrique, et, dans certaines conditions, aux oxacides organiques (p. 376, 405, 411).

Entre le propylène bichloré, $C^6H^4Cl^2$, lequel n'est pas décomposable par les alcalis, et l'épidichlorhydrine, $C^6H^4Cl^2$, corps isomère de nature éthérée, apte à échanger les éléments d'un hydracide contre ceux de l'eau en formant de la glycérine, $C^6H^8O^6$, il existe probablement une relation analogue à celle qui a été signalée entre l'acide éthylénosulfurique et l'acide éthylsulfurique, entre l'acide acétique et l'éther méthylformique. Toutefois, dans un cas comme dans l'autre, les différences dont il s'agit sont essentiellement relatives à l'énergie plus ou moins grande des réactifs employés. Mais on doit admettre que l'élimination totale du chlore sous forme d'hydracide, dans tous les composés chlorés, celle du brome, dans tous les composés bromés, deviendront possibles, en s'appuyant sur des méthodes convenablement dirigées.

8. Dans ce qui précède, il n'a pas été question des composés cyanhydriques, parce que l'hydracide qui concourt à les former ne saurait être éliminé en général par les mêmes méthodes que les autres hydracides, si ce n'est quand il s'agit des cyanhydrates alcalins. En général, lorsqu'on tente de le séparer de ses combinaisons avec la plupart des principes organiques, en recourant à l'emploi des acides ou des alcalis, ces agents déterminent presque toujours sa transformation en acide formique, lequel demeure combiné à l'état naissant avec le composé organique complémentaire. C'est ce qui arrive, par exemple, dans la décomposition de l'éther cyanhydrique,

laquelle fournit de l'acide propionique (t. I[er], p. 304), et dans celle de l'aldéhyde cyanhydrique, laquelle engendre de l'acide lactique (t. I[er], p. 275), etc. L'acide cyanhydrique devient ainsi l'un des plus puissants instruments de synthèse.

§ 4.

ÉLIMINATION D'UN OXACIDE.

1. Les types généraux des formules qui représentent cette élimination ont été exposés avec trop de précision dans les Livres II et III, pour qu'il soit utile de les rappeler ici (1). Mais il est nécessaire de résumer en peu de mots les méthodes à l'aide desquelles s'opère cette élimination, en insistant sur quelques-uns de ses caractères essentiels.

2. Tantôt l'oxacide est séparé purement et simplement de la combinaison qu'il concourait à former, sans être remplacé par les éléments de l'eau ; tantôt les éléments de l'eau se fixent au moment de son élimination.

Le premier cas se trouve réalisé dans la décomposition des sels formés par les alcalis végétaux, laquelle est semblable à celle des sels ammoniacaux :

$$\underset{\text{Acétate de phénolammine.}}{C^4H^4O^4, C^{12}H^7Az} - \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} = \underset{\text{Phénolammine.}}{C^{12}H^7Az.}$$

On l'observe également dans la décomposition de certains autres composés, par exemple, du nitrate de camphre.

Mais ce sont là des cas exceptionnels. En général, l'eau se fixe à la place de l'oxacide :

$$\underset{\text{Éther acétique.}}{C^8H^8O^4} - \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + H^2O^2 = \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2.}$$

Dans tous ces phénomènes, effectués sur des principes complexes, l'hydratation est essentiellement analytique, au lieu de jouer un rôle synthétique, comme dans le cas où elle s'opère sur un composé simple.

3. La décomposition d'une substance organique avec séparation d'un oxacide s'exécute suivant plusieurs modes distincts.

---

(1) *Voir* t. I, p. 200, 274, 277, 309, 322, 359, 476, et t. II, p. 49, 183, 287.

Elle peut être directe et résulter :

1°. De l'action de l'eau et de la chaleur, agissant ensemble ou séparément;

2°. De l'action d'une base;

3°. De l'action d'un acide;

4°. Ou bien enfin de l'action d'un ferment;

5°. Elle peut être indirecte et s'opérer par voie de double décomposition, l'oxacide ne se reproduisant pas immédiatement à l'état d'hydrate ou de sel proprement dit, mais demeurant engagé dans une nouvelle combinaison;

6°. Enfin l'élimination d'un oxacide peut résulter de sa destruction au sein même de la substance sur laquelle on agit.

Voici quelques détails sur ces diverses métamorphoses :

1°. *Séparation directe produite par l'action de l'eau et de la chaleur.* — La décomposition par l'eau de certains composés peu stables, tels que le nitrate de camphre, s'opère immédiatement et dès la température ordinaire. L'éther silicique se décompose plus lentement; mais il finit aussi par se résoudre à froid, et sous la seule influence de l'eau, en alcool et en acide silicique.

La décomposition des éthers composés, des corps gras neutres, des mannitanides, des saccharides, des amides, etc., est généralement un peu plus difficile. Pour s'opérer rapidement sous l'influence de l'eau seule, elle exige une température de 200 degrés environ. Mais le concours du temps peut suppléer à l'énergie des affinités; car on réussit d'ordinaire à réaliser la séparation de l'oxacide engagé dans les combinaisons précédentes, même en opérant à une température plus basse, et toujours par la seule action de l'eau; seulement l'expérience doit être prolongée durant l'espace de quelques semaines ou même de quelques mois. Les éthers neutres des acides polybasiques sont particulièrement faciles à décomposer dans ces conditions de réaction lente :

$$\underset{\text{Éther oxalique.}}{C^{12}H^{10}O^8} + 2H^2O^2 = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^4H^2O^8} + 2C^4H^6O^2.$$

Auprès de ces dédoublements produits aux dépens d'un composé complexe qui se résout dans ses générateurs, viennent se ranger ceux où la séparation d'un oxacide résulte surtout

des conditions de stabilité, et se produit aux dépens d'un composé simple et non résoluble par les agents d'hydratation ordinaires. Tel est, par exemple, le caractère de la formation de l'acide carbonique et des acides pyrogénés aux dépens des acides polybasiques (1). On citera seulement les exemples suivants, qui représentent des décompositions produites sous la seule influence de la chaleur :

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^4H^2O^8} = \underset{\text{Acide carbonique}}{C^2O^4} + \underset{\text{Acide formique.}}{C^2H^2O^4},$$

$$\underset{\text{Acide citrique.}}{C^{12}H^8O^{14}} = \underset{\text{Acide carbonique}}{C^2O^4} + \underset{\text{Acide itaconique.}}{C^{10}H^6O^8} + H^2O^2.$$

2°. *Séparation directe produite par l'action des alcalis.* — Les alcalis et les oxydes métalliques facilitent ces décompositions et déterminent la formation de l'oxacide, en vertu d'une sorte d'affinité prédisposante. Il est d'ailleurs évident que l'oxacide régénéré demeure uni sous forme de sel avec la base mise en jeu.

C'est ainsi que les bases peuvent décomposer les sels des alcalis organiques, les amides, les éthers composés, les corps gras neutres, les mannitanides, etc. Leur réaction est immédiate avec les premiers corps et conforme aux lois de Berthollet; tandis que la séparation de l'oxacide contenu dans les amides, dans les éthers, dans les glycérides, dans les mannitanides, etc., exige le concours du temps. Le plus souvent, elle est très-lente à froid; mais elle s'opère plus vite sous l'influence d'une température de 100 degrés. Dans ces conditions, elle peut être presque immédiate (éther oxalique); s'effectuer en quelques heures (éther butyrique, corps gras neutres); ou bien même réclamer un certain nombre de jours pour s'accomplir (éthers de l'alcool éthalique et de la cholestérine).

Non-seulement les alcalis déterminent la régénération des oxacides qui ont concouru à produire une combinaison complexe, mais ils peuvent provoquer un dédoublement régulier, et tel, qu'il en résulte la séparation d'un oxacide, lequel ne se formerait pas sous la seule influence des agents d'hydratation.

En vertu d'un effet de ce genre, l'aldéhyde benzoïque pro-

(1) Voir t. I, p. 236 et suivantes.

duit, à 100 degrés, sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse, de l'acide benzoïque et de l'alcool benzylique :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{2\,C^{14}H^{6}O^{2}} + \underset{\text{Potasse.}}{KO} + HO = \underset{\text{Benzoate.}}{C^{14}H^{5}KO^{4}} + \underset{\text{Alcool benzylique.}}{C^{14}H^{8}O^{2}}.$$

Cette espèce de réaction exige un certain temps pour s'accomplir à 100 degrés. La métamorphose peut même être si lente, que pour l'activer il devienne nécessaire de porter la température jusqu'à 180 degrés : c'est ce qui arrive, par exemple, dans la réaction de la potasse alcoolique sur l'aldéhyde campholique.

Dans ce même groupe de phénomènes vient se ranger le dédoublement radical en vertu duquel une base alcaline peut déterminer la séparation d'un acide, tel que l'acide carbonique, l'acide acétique ou l'acide oxalique, produit en vertu des seules conditions de la stabilité. On ne parle ici que des phénomènes de dédoublement pur et simple, c'est-à-dire de ceux où la formation d'un tel acide peut être représentée en la regardant comme accompagnée par celle d'un seul corps complémentaire qui renferme le reste des éléments de la substance décomposée.

Telle est, par exemple, la formation de l'acide carbonique aux dépens des acides benzoïque et phtalique :

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{4}} + 2\,BaO = \underset{\text{Carbonate.}}{C^{2}O^{4},\,2\,BaO} + \underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^{6}},$$

$$\underset{\text{Acide phtalique.}}{C^{16}H^{6}O^{8}} + 4\,BaO = \underset{\text{Carbonate.}}{2\,(C^{2}O^{4},\,2\,BaO)} + \underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^{6}}.$$

Les dernières métamorphoses exigent en général, pour s'accomplir, une température plus haute que les précédentes, et qui est comprise entre 150 et 200 degrés, ou qui peut même devenir voisine de 300 degrés. La baryte anhydre, l'hydrate de potasse pur ou mêlé intimement avec la chaux (chaux potassée), sont les agents les plus efficaces pour les réaliser.

3°. *Séparation directe d'un oxacide produite sous l'influence d'un autre acide.* — Au lieu de déterminer le dédoublement d'un composé complexe par l'intervention d'une base, on peut recourir à un acide, agissant avec le concours de l'eau. Dans ce cas, on ne met plus en jeu l'affinité de l'oxacide que l'on veut éliminer; mais on fait intervenir celle du principe auquel

il est uni. C'est ce qui arrive, par exemple, dans la décomposition d'un amide :

$$C^4H^4Az^2O^4 + 2HCl + 2H^2O^2 = C^4H^2O^8 + 2(AzH^3, HCl),$$

Oxamide. Acide chlorhydrique. Acide oxalique. Chlorhydrate d'ammoniaque.

ou dans celle d'un éther composé :

$$C^8H^8O^4 + HCl = C^4H^4O^4 + C^4H^5Cl.$$

Éther acétique. Acide chlorhydrique. Acide acétique. Éther chlorhydrique.

De telles réactions s'effectuent principalement à 100 degrés; elles réclament en général le concours du temps. A la vérité l'acide sulfurique concentré les provoque souvent à froid et immédiatement; mais, dans ces conditions, il s'unit d'ordinaire avec l'oxacide, ou bien il en détermine la destruction; ce qui constitue une double complication.

Dans les exemples qui viennent d'être cités, c'est en vertu d'affinités définies exercées vis-à-vis de l'un des composants du principe complexe, que l'acide employé en provoque le dédoublement; mais il n'en est pas toujours ainsi. Car il arrive fréquemment que cet acide auxiliaire détermine la séparation d'un oxacide par sa seule présence et sans l'intervention apparente d'une affinité proprement dite.

C'est ce qui s'observe, par exemple, dans la réaction des acides sulfurique ou chlorhydrique étendus sur les éthers composés et sur les corps gras neutres. A 100 degrés, ces principes complexes se dédoublent sous l'influence des acides, beaucoup plus vite qu'ils ne le feraient par l'action de l'eau seule; et cependant il arrive d'ordinaire que l'état de dilution des liqueurs s'oppose à la combinaison des acides chlorhydrique ou sulfurique, tant avec le principe complexe qu'avec les produits de son dédoublement.

De même, l'acide sulfurique étendu de 10 parties d'eau provoque, à 100 degrés, la formation de l'acide carbonique, de l'eau et de l'oxyde de carbone, aux dépens de l'acide oxalique, sans agir en vertu d'une affinité définie pour l'une quelconque des substances mises en jeu dans l'expérience.

4°. *Séparation d'un oxacide produite sous l'influence d'un ferment.* — C'est en vertu d'une action de contact analogue à la précédente et distincte de toute affinité définie que s'exerce

l'influence de certains ferments, tels que ceux qui sont aptes à déterminer la séparation des oxacides aux dépens des corps gras neutres.

On a insisté ailleurs (t. II, p. 53) sur l'action spécifique en vertu de laquelle le suc pancréatique, agissant lentement à une température comprise entre 30 et 40 degrés, provoque l'élimination de l'acide butyrique contenu dans la butyrine, celle de l'acide stéarique contenu dans la stéarine, etc., action remarquable par son analogie avec celles qui s'exercent dans les êtres vivants.

On pourrait également rappeler ici la métamorphose par laquelle la fermentation alcoolique des sucres donne naissance à une production d'acide carbonique.

5°. *Séparation indirecte d'un oxacide par double décomposition.* — Au lieu d'éliminer directement un oxacide, il est quelquefois plus facile de l'engager d'abord dans une combinaison nouvelle, en mettant à nu le corps auquel il était uni.

On pourrait rapporter à cette catégorie de phénomènes la réaction des bases alcalines, laquelle reproduit, non l'oxacide lui-même, mais l'un de ses sels. Mais voici quelques autres cas mieux caractérisés. Ce sont ceux dans lesquels un éther composé, ou un corps gras neutre, traité par l'ammoniaque, fournit l'amide correspondant à l'oxacide qu'il renferme :

$$\underset{\text{Butyrine.}}{C^{14}H^{14}O^8} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Butyramide.}}{C^8H^9AzO^2} + \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6};$$

et surtout ceux où le même éther composé, traité par le perchlorure de phosphore, donne naissance à un chlorure acide et à l'éther chlorhydrique :

$$\underset{\text{Ether acétique}}{C^8H^8O^4} + PCl^5 = \underset{\text{Chlorure acide}}{C^4H^3ClO^2} + \underset{\text{Ether chlorhydrique.}}{C^4H^5Cl} + PCl^3O^2.$$

On a vu ailleurs comment l'amide et le chlorure acide régénèrent aisément l'acide hydraté sous l'influence de l'eau ou des alcalis.

6°. *Séparation indirecte d'un oxacide par voie de destruction.* — Dans tous les cas exposés jusqu'ici, on a dirigé les métamorphoses de façon à obtenir, tantôt libres et tantôt combinés, les produits mêmes du dédoublement du composé or-

ganique sur lequel on opérait. Mais, au lieu d'agir ainsi, on peut isoler l'un de ces produits, en détruisant l'autre au sein même de la combinaison. Dans le cas qui nous occupe, c'est l'oxacide que l'on cherche à détruire, puisque c'est lui dont on poursuit l'élimination.

Les applications les plus frappantes de ce nouveau procédé sont celles dans lesquelles on détruit, à l'aide des agents réducteurs, l'acide nitrique ou l'acide nitreux qui ont concouru à former une combinaison. Ainsi se décomposent l'éther nitrique, la glycérine trinitrique, la mannite trinitrique, lorsqu'on les traite par l'hydrogène sulfuré :

$$\underset{\text{Trinitrine.}}{C^6H^5O^3, 3AzO^5} + 24HS = \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} + 3AzH^3 + 12HO + 24S,$$

ou par le sulfhydrate d'ammoniaque qui lui est équivalent; ou bien enfin par l'hydrogène naissant, tel qu'il résulte de l'action du fer sur un acide faible, sur l'acide acétique par exemple :

$$\underset{\text{Mannite trinitrique}}{C^6H^3O^2, 3AzO^5} + 24H = \underset{\text{Mannitane}}{C^6H^6O^5} + 3AzH^3 + 12HO.$$

La même méthode permet de reproduire le coton qui a concouru à la formation du coton-poudre, l'amidon qui a servi à former la pyroxyline, etc.

Dans les cas précédents, au lieu de détruire l'acide nitrique, on pourrait à la rigueur l'éliminer en nature à l'aide d'un alcali. Mais il n'en est pas toujours de même. Par exemple, les dérivés nitrés des carbures d'hydrogène, quoique formés en vertu de la même équation que les éthers nitriques, s'en distinguent parce qu'ils n'éliminent point l'acide nitrique générateur sous l'influence des alcalis. Dans ce cas, on conserve toujours la ressource de détruire l'oxacide au sein du composé à l'aide des agents réducteurs. Seulement l'ammoniaque qui résulte de cette destruction, au lieu de s'éliminer, demeure unie avec le reste des éléments du composé et constitue un principe azoté comparable à un amide ou à un alcali :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Benzine nitrée.}}{C^{12}H^5AzO^4} = \underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^6} + \underset{\text{Acide nitrique.}}{AzO^5, HO} - H^2O^2, \\ \underset{\text{Benzine nitrée.}}{C^{12}H^5AzO^4} + H^6 = \underset{\text{Phénolammine}}{C^{12}H^7Az} + 4HO. \end{array}\right.$$

On peut d'ailleurs compléter l'élimination de l'azote, en détruisant à leur tour, par l'emploi de l'acide nitreux, les éléments ammoniacaux au sein du composé amidé. Mais on obtient par là en définitive, au lieu du principe primitivement uni avec l'acide nitrique, un autre principe qui renferme 2 équivalents d'oxygène de plus. Par exemple, la phénolammine. $C^{12}H^7Az$ dérivée de la benzine .... $C^{12}H^6$ donne naissance au phénol .... $C^{12}H^6O^2$

$$\underset{\text{Phénolammine.}}{C^{12}H^7Az} + AzO^3 = \underset{\text{Phénol.}}{C^{12}H^6O^2} + Az^2 + HO;$$

l'oxacide ne s'est donc point éliminé complétement; mais il a laissé quelques-uns de ses éléments fixés sur le composé organique primitif.

Les mêmes remarques s'appliquent à l'élimination de l'acide nitreux qui concourt à former les dérivés nitrosés des carbures d'hydrogène.

La méthode qui consiste à séparer un oxacide en le détruisant au sein du composé lui-même, ne s'applique pas seulement aux dérivés nitriques et nitreux ; elle s'étend également à certaines métamorphoses des éthers. Telle est, par exemple, celle qui transforme l'éther oxalique en éther carbonique par l'action du potassium, et en vertu de la destruction des éléments oxaliques :

$$\underset{\text{Ether oxalique}}{2C^4H^5O, C^4O^6} = \underset{\text{Ether carbonique.}}{2C^4H^5O, C^2O^4} + C^2O^2.$$

Cette méthode s'applique encore aux combinaisons peu stables formées par des acides que les alcalis détruisent dès la température de 100 degrés.

Enfin elle est surtout essentielle dans l'étude des combinaisons formées avec le concours d'un oxacide en vertu d'une union plus intime que celle qui préside à la production des éthers composés. C'est ce qu'il est utile d'établir par quelques exemples caractéristiques.

L'acide cinnamique résulte de l'union intime de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide acétique ; les alcalis hydratés n'en séparent directement ni aldéhyde benzoïque, ni acide acétique. Mais si l'on traite l'acide cinnamique par les agents d'oxydation, de façon à opérer seulement la destruction des éléments

acétiques, on reproduit l'aldéhyde benzoïque. L'acide nitrique, le mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, sont particulièrement propres à réaliser cette métamorphose.

De même, l'acide lactique, produit par l'union intime de l'aldéhyde et de l'acide formique, ne les régénère pas sous l'influence des agents d'hydratation; mais il élimine les éléments formiques, qui demeurent détruits, et il reproduit l'aldéhyde, soit quand on le soumet à l'action de la chaleur, soit quand il éprouve l'influence des agents oxydants :

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{C^6H^6O^6} + O^2 = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + C^2O^4 + H^2O^2.$$

C'est en vertu d'une destruction analogue que l'acide oxalique, au lieu de se dédoubler nettement en acide carbonique et acide formique, engendre, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré ou même de la chaleur, de l'acide carbonique d'une part, et de l'autre les produits de la destruction de l'acide formique, c'est-à-dire l'eau et l'oxyde de carbone.

4. On voit par là quelle lumière peut résulter de l'étude analytique des destructions opérées par la chaleur ou par les agents d'oxydation. Toutes les fois que ces destructions permettent de grouper sous deux chefs distincts les corps auxquels elles donnent naissance aux dépens d'un principe déterminé, les uns de ces corps peuvent être conçus indépendamment de l'agent destructeur employé : ce sont les générateurs virtuels du principe primitif. Tel est le cas des aldéhydes engendrés sous une influence oxydante aux dépens des acides cinnamique et lactique. Les autres corps, au contraire, ne préexistent pas, même à l'état virtuel ; mais ils peuvent être regardés comme les produits de la destruction de quelque principe complémentaire. Tel est le cas de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone, produits en même temps que l'aldéhyde aux dépens de l'acide lactique et qui correspondent à l'acide formique.

En réunissant la formule du principe qui n'a pas été altéré par l'agent employé, et celle du principe qui a pu être détruit et que l'on reconstitue par la pensée, on réussit d'ordinaire à représenter la substance primitive. Dès lors on est conduit à l'envisager comme une combinaison plus ou moins intime de deux principes connus et qu'il ne s'agit plus que de tâcher

de réunir. On voit ici comment la discussion des réactions analytiques, en vertu desquelles a lieu la séparation ou la destruction d'un oxacide, conduit le plus souvent à des tentatives synthétiques réciproques et assigne à ces tentatives une direction systématique.

§ 5.

ÉLIMINATION D'UN ALCALI HYDROGÉNÉ, D'UN CARBURE D'HYDROGÈNE, D'UN ALDÉHYDE, D'UN PHÉNOL, ETC.

L'élimination de l'ammoniaque et généralement d'un alcali hydrogéné aux dépens d'un composé organique rentre dans les types généraux de formules et dans les méthodes qui ont été développées dans le Livre II (t. I, p. 359 et 380). On croit inutile d'y revenir.

Il en est de même de l'élimination d'un carbure d'hydrogène (*voir* Livre II, Chapitre II, Section IV), de celle d'un aldéhyde (*voir* t. I, p. 274-285), et de celle d'un phénol (*voir* t. I, p. 475-478).

§ 6.

ÉLIMINATION D'UN ALCOOL.

1. On ne rappellera pas les types généraux des formules qui correspondent à cette élimination; mais on croit nécessaire de résumer ici les procédés par lesquels on peut la réaliser.

2. Un alcool combiné avec un acide s'élimine en général avec facilité sous l'influence des agents d'hydratation, tels que l'eau, les alcalis, les acides étendus, les ferments, etc. Il suffira de renvoyer à ce qui a été dit sur ce point à l'occasion des éthers composés, des corps gras neutres, des dérivés mannitiques, des saccharides, etc. Traitées soit par l'eau à 200 degrés, toutes les fois que leur stabilité ne s'y oppose point, soit par les alcalis ou par les acides étendus à 100 degrés, ou même à froid, ces substances complexes fixent les éléments de l'eau et reproduisent les corps générateurs. La reproduction s'opère d'ailleurs à une température et au bout d'un temps variables, suivant la nature des composés carbonés. L'emploi des alcalis doit être évité quand il s'agit des composés formés par les sucres, car les alcalis pourraient les détruire. Dans cette cir-

constance, les acides étendus et les ferments peuvent seuls être employés d'une manière générale; encore arrive-t-il souvent qu'ils modifient le composé alcoolique dans les conditions mêmes où s'opère sa régénération (*voir* p. 287).

3. Au lieu d'éliminer un alcool par l'action directe des agents déshydratants, on peut le séparer sans fixation apparente des éléments de l'eau sur la combinaison qu'il concourt à former : il suffit de remplacer cet alcool par un corps équivalent et apte comme lui à s'unir aux acides avec élimination d'eau. Ainsi, par exemple, on peut déplacer un alcool par un autre alcool :

$$\underset{\text{Ether butyrique}}{C^{12}H^{12}O^4} + \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} = \underset{\text{Monobutyrine.}}{C^{14}H^{14}O^8} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2},$$

ou bien par l'ammoniaque :

$$\underset{\text{Ether butyrique}}{C^{12}H^{12}O^4} + AzH^3 = \underset{\text{Butyramide.}}{C^8H^9AzO^2} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2}.$$

Cette dernière réaction s'opère en général sous l'influence du temps et dès la température ordinaire.

4. On peut encore chercher à engager l'alcool dans une combinaison, soit par voie directe, soit par voie indirecte. Par voie directe, il suffit de décomposer un éther par un acide puissant, lequel s'unit à l'alcool, en mettant à nu le corps qui lui était uni. Voilà comment l'acide chlorhydrique change à 100 degrés l'éther acétique en éther chlorhydrique, en libérant l'acide acétique :

$$\underset{\text{Ether acétique.}}{C^8H^8O^4} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} = \underset{\text{Ether chlorhydrique.}}{C^4H^5Cl} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4}.$$

L'acide sulfurique agit de même à froid, en formant de l'acide éthylsulfurique. On peut encore combiner l'action de l'acide sulfurique avec celle d'un autre acide doué d'une aptitude particulière à s'éthérifier : en opérant avec un mélange d'acide butyrique et d'acide sulfurique, on produit en définitive l'élimination de l'alcool sous forme d'éther butyrique.

C'est par cette méthode que l'on peut déplacer l'alcool uni avec des corps neutres que les alcalis ne dédoubleraient pas; par exemple, on décompose ainsi les éthers mixtes, la diéthyline, l'aldéhyde diéthylique, etc.

Le même but, à savoir la combinaison du corps uni à l'al-

cool avec un nouveau principe plus facile à dédoubler ultérieurement, s'obtient encore par la voie des doubles décompositions. On fait agir sur un éther composé un chlorure acide, tel que le chlorure de phosphore, lequel est capable de changer à la fois l'alcool en éther chlorhydrique, et l'acide qui lui était uni en chlorure acide correspondant :

$$\underset{\text{Ether acétique.}}{3\,C^8H^8O^4} + 2\,PCl^3 = \underset{\text{Ether chlorhydrique}}{3\,C^4H^5Cl} + \underset{\text{Chlorure acétique.}}{3\,C^4H^3ClO^2} + 2\,PO^3.$$

Le chlorure acétique ou analogue étant ainsi obtenu, rien n'est plus aisé que d'obtenir l'acide acétique lui-même.

Au lieu de séparer les alcools sous forme d'éthers chlorhydriques, on les fait quelquefois disparaître en donnant naissance aux éthers ammoniacaux correspondants. C'est ainsi que l'éther cyanique, traité par la potasse, reproduit de l'acide carbonique, au lieu d'acide cyanique, et de l'éthylammine, C^4H^7Az, au lieu d'alcool. Les éthers bromhydriques et nitriques, traités par l'ammoniaque, perdent également leur alcool sous forme d'éthylammine et reproduisent d'une manière analogue l'acide générateur.

5. L'alcool s'élimine aussi en donnant naissance à des corps qui en diffèrent par les éléments de l'eau, tels que l'éther, C^4H^5O, ou le gaz oléfiant, C^4H^4. C'est ce qui arrive, lorsqu'on traite un éther composé par l'acide sulfurique concentré, avec le concours d'une température comprise entre 140 et 180 degrés. En même temps, reparaît l'oxacide engagé dans la combinaison.

6. Au lieu de séparer un alcool sous la forme d'un composé équivalent, tel qu'un éther, un alcali ou un principe qui en diffère tout au plus par les éléments de l'eau, on peut le détruire en se fondant sur des réactions plus compliquées. Par exemple, on élimine l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$, en l'oxydant, c'est-à-dire en le changeant en aldéhyde, $C^4H^4O^2$, par l'action de l'acide nitrique; en acide acétique, $C^4H^4O^4$, par l'action de l'hydrate de potasse; en acide oxalique, $C^4H^2O^8$, ou même en acide carbonique, C^2O^4. En formant cet aldéhyde, cet acide acétique, etc., l'alcool combiné dans l'éther est détruit et l'oxacide qui lui était uni reparaît, pourvu toutefois qu'il possède une stabilité supérieure à celle de l'alcool lui-même.

7. Ces diverses méthodes s'appliquent principalement aux combinaisons complexes analogues aux éthers composés; mais elles ne sont plus suffisantes quand il s'agit de faire reparaître les éléments alcooliques engagés dans des combinaisons plus intimes encore, telles, par exemple, que l'acide acétique, formé par la métamorphose de l'éther méthylcyanhydrique, ou l'acide butyrique, engendré par l'éther propylcyanhydrique. Cependant, même dans ce cas, on réussit encore à reproduire, sinon l'alcool générateur, du moins des corps qui s'y rattachent étroitement et qui sont capables de lui donner ultérieurement naissance. Pour y parvenir, on cherche à obtenir les dérivés les plus stables possibles parmi ceux qui répondent à l'alcool cherché, c'est-à-dire les carbures d'hydrogène. L'action des alcalis, combinée avec le concours d'une température supérieure à 300 degrés, suffit en général pour atteindre le but. En effet, dans ces conditions, l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, dérivé de l'éther méthylcyanhydrique, produit du formène, C^2H^4; et avec ce formène, on régénère l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$. De même l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, dérivé de l'éther propylcyanhydrique, donne naissance, entre autres produits, à du propylène, C^6H^6, qu'il est facile de changer à son tour en alcool propylique, $C^6H^8O^2$ (t. Ier, p. 75 et 113).

C'est sans doute en vertu de relations analogues que le pyrocatéchol, $C^{12}H^6O^4$, prend naissance dans la distillation de la catéchine, de la peucédanine, de l'acide morintannique. Le caractère nécessaire de sa relation vis-à-vis des corps précédents est confirmé par la métamorphose des mêmes principes en pyrocatéchol trinitré, $C^{12}H^3(AzO^4)^3O^4$, sous l'influence de l'acide nitrique. On peut faire la même remarque relativement au phénol, $C^{12}H^6O^2$, lorsqu'il se forme dans la distillation de l'acide salicylique, de l'acide quinique, etc. Elle s'applique aussi à la benzine, $C^{12}H^6$, en tant que produite aux dépens des acides benzoïque et phtalique. Enfin il en est de même de la plupart des corps pyrogénés engendrés en vertu d'une équation régulière et d'une simple élimination d'acide carbonique. La formation de tous ces corps implique certaines relations de préexistence fondées sur les épreuves analytiques et que la synthèse doit s'efforcer de renverser, en combinant de nouveau les corps mis en évidence par l'analyse.

SECTION V.

OXYDATION.

§ 1.

Les matières organiques renferment au nombre de leurs éléments essentiels du carbone et de l'hydrogène, c'est-à-dire deux substances éminemment oxydables et qui ne sont pas encore arrivées à l'état d'eau et d'acide carbonique, seuls termes ultimes et stables de leur oxydation. Jusqu'à ce qu'elles soient parvenues à cet état définitif, elles peuvent s'unir encore avec l'oxygène libre ou naissant; d'ailleurs elles peuvent n'y parvenir que par degrés successifs, en fixant une proportion d'oxygène toujours croissante.

En oxydant ainsi un principe organique, on obtient des produits qui peuvent appartenir à deux catégories : tantôt le corps sur lequel on opère se sépare en plusieurs autres, quelque faible que soit d'ailleurs le nombre d'équivalents d'oxygène avec lesquels il se combine : c'est le cas le plus général dans l'oxydation des éthers composés. Tantôt, au contraire, on obtient d'abord un principe nouveau, unique comme son générateur et qui n'en diffère que par l'oxygène surajouté. C'est ainsi que le camphre, par exemple.................... $C^{20}H^{16}O^{2}$
devient de l'acide camphorique.................. $C^{20}H^{16}O^{8}$
en gagnant 6 équivalents d'oxygène. Mais la proportion d'oxygène ainsi ajoutée à un principe défini ne peut s'accroître que jusqu'à un certain terme. Au delà, elle détermine le partage de la substance primitive en plusieurs composés nouveaux. En général, une portion de l'hydrogène se sépare sous forme d'eau, ou bien une partie du carbone sous forme d'acide carbonique, tandis que le reste demeure combiné avec l'oxygène excédant.

Voilà comment les matières organiques peuvent perdre leur hydrogène sous forme d'eau, et leur carbone sous forme d'acide carbonique, équivalent par équivalent et d'une manière indépendante l'un de l'autre. Quant aux autres éléments, ils demeurent réunis sous forme de composés nouveaux,

presque toujours uniques et plus simples que les composés primitifs.

L'alcool, par exemple, soumis à l'action des agents oxydants, perd d'abord de l'hydrogène à l'état d'eau, sans perdre du carbone, et se change en aldéhyde :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + O^2 = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O^2};$$

puis l'aldéhyde fixe une nouvelle proportion d'oxygène, en devenant de l'acide acétique :

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + O^2 = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4},$$

lequel peut encore fixer de l'oxygène par des méthodes indirectes, et fournir de l'acide glycollique et de l'acide oxyglycollique :

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + O^2 = \underset{\text{Acide glycollique.}}{C^4H^4O^6},$$

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + O^4 = \underset{\text{Acide oxyglycollique.}}{C^4H^4O^8}.$$

Le dernier acide peut s'oxyder encore et perdre cette fois la moitié de son hydrogène à l'état d'eau, en devenant de l'acide oxalique :

$$\underset{\text{Acide oxyglycollique.}}{C^4H^4O^8} + O^2 = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^4H^2O^8} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O^2}.$$

Enfin l'acide oxalique s'oxyde complétement, en fournissant des corps dont l'équivalent renferme moins de carbone que cet acide; il arrive ainsi à l'état final d'eau et d'acide carbonique :

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^4H^2O^8} + O^2 = \underset{\text{Acide carbonique.}}{2C^2O^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O^2}.$$

Dans cet exemple, l'oxydation est simple, régulière et elle transforme chaque corps en un dérivé bien défini.

Il n'en est pas toujours ainsi : une même substance peut engendrer en s'oxydant une multitude de dérivés formés simultanément, et qu'il serait difficile, sinon impossible, d'obtenir isolément et un à un, sans produire en même temps tous les autres. Mais, dans ce cas même, malgré la complication qu'il présente, on observe encore une relation régulière entre le

corps primitif et les produits de son oxydation : seulement cette relation ne peut être exprimée que par une loi plus générale et moins précise que la précédente.

Voici un exemple caractéristique tiré de l'oxydation de l'acide stéarique. Cet acide, représenté par la formule $C^{36}H^{36}O^{4}$, peut fixer l'oxygène, dans des conditions telles, que cet élément brûle :

D'une part le carbone et l'hydrogène à équivalents égaux, sans autre altération ; d'où résultent un grand nombre d'acides plus oxygénés, produits à la fois ou consécutivement, mais appartenant tous au même type de formule, $C^{2n}H^{2n}O^{4}$, que l'acide stéarique ; tels sont :

L'acide caprylique	$C^{16}H^{16}O^{4}$
L'acide valérique	$C^{10}H^{10}O^{4}$
L'acide butyrique	$C^{8}H^{8}O^{4}$
L'acide acétique	$C^{4}H^{4}O^{4}$
Etc., etc. ;	

D'autre part, et simultanément, l'oxygène brûle une portion du carbone et une proportion d'hydrogène supérieure au nombre d'équivalents du carbone brûlé ; l'oxygène se fixe en même temps sur les composés produits. D'où résulte une seconde série d'acides, engendrés suivant une loi analogue à la précédente et appartenant à la formule générale $C^{2n}H^{2n-2}O^{8}$; tels sont :

L'acide subérique	$C^{16}H^{14}O^{8}$
L'acide succinique	$C^{8}H^{6}O^{8}$
L'acide oxalique	$C^{4}H^{2}O^{8}$
Etc., etc.	

On voit ici comment la multiplicité des produits fournis par l'oxydation d'une substance déterminée demeure assujettie à une même relation générale, commune à tous ces produits et liée jusqu'à un certain point avec la formule du principe oxydé.

§ 2.

1. Si l'on cherche à déterminer les limites dans lesquelles peuvent s'exercer les phénomènes d'oxydation, il est facile de

les préciser dans leur sens le plus général ; puisqu'un composé organique demeure apte à fixer de l'oxygène, tant que tout son hydrogène n'est pas changé en eau et son carbone en acide carbonique. Mais on peut donner à la question un sens plus restreint et plus intéressant, si l'on se demande combien un principe organique peut fixer d'oxygène, sans se partager en plusieurs substances carbonées nouvelles. Ceci représente un certain terme défini et caractéristique dans l'étude de chaque composé organique.

2. Soit un corps représenté par la formule $C^{2n}H^{2m}O^{2p}$; la proportion d'oxygène qu'on peut y ajouter, sans le scinder, ne dépasse point en général $2n + 2m$, c'est-à-dire la somme du nombre d'équivalents de l'hydrogène et du carbone qu'il renferme ; que l'hydrogène s'élimine d'ailleurs ou non à l'état d'eau. Encore cette limite est-elle rarement atteinte, et seulement dans les séries les plus simples.

3. Pour préciser la limite observée en fait, il suffira d'indiquer celle qui concerne les alcools, puisque les aldéhydes et les acides fixent nécessairement moins d'oxygène, étant déjà les produits de l'oxydation des alcools.

Jusqu'ici l'on n'a pas pu ajouter à un alcool plus de 2 équivalents d'oxygène, sans déterminer la séparation d'une portion de son hydrogène à l'état d'eau ; ni plus de 10 équivalents d'oxygène, sans le scinder en composés carbonés plus simples. Par conséquent, aucun aldéhyde ne peut fixer jusqu'ici plus de 8 équivalents d'oxygène, aucun acide plus de 6 équivalents. De même, on ne sait guère enlever par voie d'oxydation plus de 4 équivalents d'hydrogène à un principe, sans brûler en même temps son carbone, c'est-à-dire sans déterminer son partage en principes plus simples. Dans la plupart des cas, cette déshydrogénation se réduit même à 2 équivalents.

4. En raison de l'existence de ces limites et particulièrement de celle qui est relative à l'hydrogène, les corps qui renferment la même proportion de carbone, mais des proportions différentes d'hydrogène et d'oxygène, se trouvent séparés les uns des autres par des lignes de démarcation qui n'ont point été franchies jusqu'à présent. Ils se distribuent suivant un certain nombre de séries fondamentales telles, que les divers termes de chacune peuvent être produits au moyen de l'un

d'eux ; mais aucun terme compris dans une série déterminée ne peut être formé jusqu'ici au moyen des termes d'une autre série essentiellement distincte de la première.

Ainsi, par exemple, les composés qui contiennent 14 équivalents de carbone se groupent suivant deux séries principales :
la série œnanthylique, dérivée de l'œnanthylène. . . . $C^{14}H^{14}$
et la série benzoïque, dérivée du benzoène. . . . . $C^{14}H^{8}$
Chacune de ces séries renferme un alcool, un aldéhyde et plusieurs acides correspondants deux à deux et dont les formules diffèrent seulement par la proportion d'hydrogène qu'elles renferment. Et cependant on ne saurait passer de l'une à l'autre par aucune méthode d'oxydation connue.

5. Toutefois l'étude des principes naturels permet de reconnaître l'existence de composés situés au delà des limites de fait signalées ci-dessus relativement à l'oxydation et qui semblent pourtant destinés à être produits les uns au moyen des autres, en vertu d'une oxydation régulière. Ainsi, par exemple, la glycérine, $C^6H^8O^6$, se rattache si étroitement au propylène, C^6H^6, en raison de ses métamorphoses analytiques, que l'on peut regarder comme probable sa formation par oxydation au moyen de l'alcool propylique, $C^6H^8O^2$, bien que la glycérine diffère de cet alcool par 4 équivalents d'oxygène, la proportion d'hydrogène étant d'ailleurs la même dans ces deux principes. Les acides malique, $C^8H^6O^{10}$, et tartrique, $C^8H^6O^{12}$, pourront sans doute être obtenus de leur côté par l'oxydation de l'alcool butylique, $C^8H^{10}O^2$, quoique cette métamorphose exige la fixation de 12 et de 14 équivalents d'oxygène.

Si l'on a été arrêté jusqu'ici dans cette voie, l'obstacle tient à diverses causes qui dépendent de la stabilité des composés. D'une part, l'oxydation régulière devient plus difficile, toutes choses égales d'ailleurs, à mesure qu'on cherche à l'exercer sur des corps dont l'équivalent est plus élevé ; ce qui résulte de l'altérabilité croissante de ces corps et de leur tendance à se scinder sous les moindres influences. C'est ainsi que les matières sucrées n'ont point fourni jusqu'ici cette nombreuse série de dérivés par oxydation que semblent promettre leurs analogies avec les alcools. Ceci peut tenir à deux causes : ou bien ces dérivés n'existent point ; ou bien, et plutôt, les

agents destinés à les former n'ont point encore été employés avec assez de ménagement.

6. Une autre difficulté résulte de la circonstance suivante : lorsqu'on cherche à oxyder un composé donné, on réussit souvent à fixer sur lui une certaine quantité d'oxygène, sans le dédoubler; mais il arrive dans la plupart des cas que l'on atteint un terme dont la stabilité est maxima, c'est-à-dire qu'il résiste aux agents d'oxydation, non-seulement mieux que les termes moins oxygénés de la même série, mais aussi mieux que les termes plus oxygénés. Ces derniers ne sauraient être obtenus sans des précautions spéciales, parce que la quantité d'oxygène qui s'y trouve prépondérante tend toujours à provoquer leur dédoublement.

Ainsi, pour citer un exemple, si l'on oxyde l'alcool, $C^4H^6O^2$, on obtient aisément l'acide acétique, $C^4H^4O^4$; mais les degrés plus élevés de l'oxydation, tels que les acides glycollique, $C^4H^4O^6$, et oxyglycollique, $C^4H^4O^8$, sont de moins en moins stables et offrent une tendance marquée à laisser séparer une portion de leur hydrogène à l'état d'eau. C'est précisément une difficulté de cet ordre qui semble s'opposer à la transformation de l'alcool butylique, $C^8H^{10}O^2$, en acide malique, $C^8H^6O^{10}$, et en acide tartrique, $C^8H^6O^{12}$. En effet, si l'on cherche à oxyder cet alcool, on obtient aisément l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, puis l'acide succinique, $C^8H^6O^8$; mais ce dernier résiste énergiquement aux agents d'oxydation directe employés jusqu'ici; sa résistance est telle, qu'elle dépasse notablement les limites de la stabilité des acides malique et tartrique, bien que ces corps ne diffèrent de l'acide succinique que par l'addition de 2 et de 4 équivalents d'oxygène. La délicatesse croissante des méthodes d'oxydation dont nous disposons, et qui deviennent chaque jour plus parfaites, permettra sans doute bientôt de dépasser ces limites.

7. Mais il est un autre obstacle plus difficile à franchir, car il ne provient pas simplement d'une différence dans la formule des corps sur lesquels on opère : c'est le changement de la fonction chimique qui résulte en général des phénomènes d'oxydation.

Par voie d'oxydation on passe d'un carbure à un alcool, d'un alcool à un aldéhyde, d'un aldéhyde à un acide monobasique,

d'un acide monobasique à un autre acide de même basicité ou à un acide bibasique, etc., c'est-à-dire que, dans tous les cas, on passe d'un corps doué d'une certaine fonction à un autre corps doué d'une fonction électronégative plus prononcée, ou tout au moins pareille; mais jusqu'ici cet ordre ne s'est point encore trouvé renversé. Dans aucun cas connu, l'oxydation ne forme avec un principe doué d'une certaine fonction chimique un corps plus électropositif que son générateur, lors même qu'un tel corps pourrait être produit en réalité par d'autres méthodes.

Tout au plus réussit-on par des méthodes indirectes à changer un alcool monoatomique, $C^4H^6O^2$, en un alcool diatomique plus oxygéné, $C^4H^6O^4$; un acide, $C^4H^4O^6$, en un autre acide plus oxygéné de même basicité, $C^4H^4O^8$, etc. Ce sont même là des cas exceptionnels.

Ce n'est pas cependant que de telles métamorphoses dussent être regardées comme impossibles à priori. Au contraire, car voici deux exemples dans lesquels un corps plus hydrogéné qu'un autre corps joue cependant un rôle électronégatif mieux caractérisé. L'aldéhyde caprique............... $C^{20}H^{20}O^2$
est plus hydrogéné que l'alcool campholique.... $C^{20}H^{18}O^2$
et l'acide acétique....... .... $C^4H^4O^4$
l'est bien davantage que l'aldéhyde oxalique
(glyoxal)..................... .... $C^4H^2O^4$

§ 3.

1. Les métamorphoses qui résultent de l'oxydation peuvent être appliquées soit à la formation artificielle des substances naturelles, soit à leur analyse, celle-ci étant destinée d'ailleurs à servir de guide à la synthèse.

Au point de vue analytique, on peut remonter, par l'étude des produits d'oxydation, jusqu'à la constitution même des corps dont ils dérivent.

Ainsi, par exemple, l'oxydation jette le plus grand jour sur la constitution des corps complexes. En effet, ces corps fournissent plusieurs groupes de dérivés simultanés correspondants à chacun de leurs éléments : un éther composé engendre à la fois les produits d'oxydation de l'acide et les produits d'oxy-

dation de l'alcool générateur. Ceci peut même s'étendre aux corps complexes formés par une union de leurs éléments tellement intime, qu'ils ne se dédoublent pas sous la simple influence des agents d'hydratation. En effet, l'acide lactique, dérivé de l'aldéhyde et de l'acide formique, peut reproduire par oxydation l'aldéhyde générateur et fournir en même temps de l'acide carbonique, correspondant à l'acide formique qui entre dans sa constitution. L'acide cinnamique, dérivé de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide acétique, produit par oxydation l'acide acétique, qui a concouru à le former, et l'acide benzoïque, qui correspond à l'aldéhyde benzoïque générateur, etc.

Si de tels phénomènes concordent avec l'ensemble des décompositions obtenues par d'autres voies, ils peuvent conduire, en vertu d'une induction facile à concevoir, à réaliser la synthèse des principes dont les métamorphoses par voie d'oxydation sont connues avec exactitude.

2. L'identité des produits d'oxydation fournis par diverses substances établit un lien commun entre les corps qui leur donnent naissance, surtout si ces produits sont eux-mêmes assez compliqués. Par exemple, la formation de l'acide mucique rapproche les uns des autres, les gommes, le sucre de lait, la glucose lactique, la mélitose et la dulcite; et elle les écarte des autres substances isomères (*voir* p. 239).

La formation de l'acide benzoïque par oxydation établit un lien entre les acides cinnamique, quinique et hippurique, le cumolène, le styrolène, les essences d'amandes amères, d'anis et de cannelle, le baume de Tolu, la coumarine, l'albumine, la gélatine, la caséine, etc. La généralité de ce lien est loin de lui enlever tout caractère précis et toute importance; car il est d'autres corps, et notamment les alcools, les aldéhydes et les acides dérivés de la série $C^{2n}H^{2n}$, qui n'en fournissent jamais. Mais, au contraire, ces derniers principes donnent naissance par oxydation à des acides $C^{2n}H^{2n}O^4$ et $C^{2n}H^{2n-2}O^8$, ce que ne font ni les composés benzoïques, ni les corps qui s'y rattachent.

3. L'oxydation joue un rôle plus essentiel encore dans les problèmes relatifs à la formation artificielle des substances organiques.

En effet, elle s'applique directement à cette formation, toutes les fois qu'il s'agit d'obtenir un principe naturel avec des corps

renfermant un plus grand nombre d'équivalents de carbone et d'hydrogène et une moindre proportion d'oxygène. C'est ainsi que les acides oxalique et formique ont été produits d'abord par l'oxydation profonde de la plupart des substances organiques; l'acide acétique, par l'oxydation de l'alcool; l'acide succinique, par l'oxydation du succin; ainsi encore les aldéhydes résultent en général de l'oxydation des alcools ou des carbures d'hydrogène, les acides, de l'oxydation systématique des aldéhydes et des alcools, parfois même de l'oxydation d'acides moins oxygénés : on pourrait rappeler ici une multitude de métamorphoses du même ordre signalées dans le Livre II. Pour les résumer en un mot, il suffira de dire que c'est l'oxydation qui permet de rattacher aux alcools et aux carbures d'hydrogène la plupart des substances organiques.

C'est encore l'oxydation qui conduira sans doute à imiter, dans un grand nombre de circonstances, les transformations mêmes des matières qui se produisent au sein des animaux. Il est certain, en effet, que ces transformations doivent se réduire, dans bien des cas, à des phénomènes d'oxydation; puisque les animaux respirent de l'oxygène et se nourrissent d'aliments combustibles, tandis qu'ils exhalent de l'acide carbonique et rejettent des substances plus oxydées que celles dont ils se sont nourris.

§ 4.

1. Les agents propres à oxyder les matières organiques sont les mêmes que l'on emploie pour oxyder les corps minéraux combustibles; mais dans ce nouvel ordre de métamorphoses leur usage réclame des précautions toutes particulières, en raison de la mobilité et de la complexité des corps sur lesquels elle s'exerce. En revanche, les effets des agents oxydants offrent ici une variété de nuances presque infinie, ce qui fournit à la formation artificielle des composés organiques des ressources sans nombre et dont chaque jour multiplie les applications.

2. Ces ressources sont d'autant plus fécondes, que les effets de l'oxydation d'un même corps changent avec la nature des agents oxydants. Ainsi, par exemple, l'alcool .... $C^4H^6O^2$
oxydé par l'acide chromique, produit de l'aldéhyde... $C^4H^4O^2$

et de l'éther acétique .... $C^4H^6O, C^4H^3O^3$
oxydé par l'acide nitrique, il engendre en outre les
acides glycollique .... $C^4H^4O^6$
oxyglycollique .... $C^4H^4O^8$
le glyoxal .... $C^4H^2O^4$
et l'acide oxalique .... $C^4H^2O^8$
oxydé au moyen de l'hydrate de potasse, il fournit
surtout de l'acide acétique .... $C^4H^4O^4$
Cependant il est essentiel d'ajouter que les diverses actions oxydantes exercées sur un même principe donnent ordinairement naissance à des dérivés compris dans une même série générale et dont la nature est liée avec celle du corps oxydé; mais dans cette série, les termes intermédiaires auxquels on s'arrête varient avec la nature du réactif oxydant.

3. Parmi les agents d'oxydation employés en chimie organique, les principaux sont l'oxygène libre, les substances oxydables capables d'emprunter l'oxygène à l'air et de le céder ensuite aux matières organiques, les peroxydes métalliques et les acides suroxygénés, le chlore et les éléments halogènes agissant avec le concours de l'eau, enfin les hydrates alcalins. Voici quelques détails sur l'action des principaux de ces agents.

§ 5.

1. *Oxygène libre.* — L'oxygène libre exerce une action comburante complète sur toutes les matières organiques, lorsqu'il agit à la température rouge et qu'il est employé en quantité suffisante; dans ces conditions, il les transforme entièrement en eau et en acide carbonique. Si la proportion de l'oxygène est insuffisante, on pourra obtenir à la fois, dans les mêmes conditions : 1° des produits de combustion totale, tels que l'eau et l'acide carbonique; 2° des produits de combustion incomplète, tels que l'oxyde de carbone; 3° des combustibles isolés et qui n'ont point commencé à s'unir avec l'oxygène, tels que les carbures d'hydrogène, l'hydrogène et le carbone libre. Mais tous ces phénomènes répondent à une destruction ultime; dès lors, ils sont peu propres à nous renseigner sur la constitution réelle des corps décomposés.

2. Quand l'oxygène agit à une température inférieure au

rouge, mais supérieure à 200 degrés, il produit parfois des oxydations plus spéciales et plus régulières, quoique peu étudiées jusqu'ici. C'est ainsi que l'éther, porté à cette température intermédiaire, peut absorber l'oxygène et se changer en aldéhyde, avec une lueur bleuâtre et comme phosphorescente.

3. Enfin l'oxygène attaque à la température ordinaire la plupart des composés organiques, en donnant lieu à des phénomènes mieux connus, parce qu'ils se produisent à chaque instant et sans exiger le concours de l'opérateur, sur toutes les matières exposées au contact de l'air. Rapides quelquefois, comme le témoigne l'inflammation spontanée du cacodyle et l'absorption immédiate de l'oxygène par le pyrogallate de potasse, ils se présentent en général avec un caractère de lenteur tout particulier et conforme aux caractères généraux des réactions organiques.

Les aldéhydes, par exemple, fixent graduellement l'oxygène qui leur manque et se changent en acides, dans l'espace de quelques jours ou de quelques semaines :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14}H^6O^2} + O^2 = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4}.$$

L'alcool fournit plus lentement encore de l'acide acétique :

$$\underset{\text{Alcool}}{C^4H^6O^2} + O^4 = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + H^2O^2.$$

Les essences, les carbures liquides se transforment de même en résines et en baumes; les huiles siccatives deviennent des vernis, etc.

Ce sont là des phénomènes tout à fait analogues à ceux qui président en chimie minérale à l'oxydation spontanée de l'acide sulfureux, de l'hydrogène sulfuré, des sulfures métalliques, des métaux, etc., au contact de l'air.

On peut en rapprocher, en se fondant sur des inductions légitimes, la série des transformations lentes en vertu desquelles l'oxygène de l'air, après avoir été fixé par la respiration au sein des tissus des animaux, exerce son action sur les principes immédiats contenus dans ces tissus, traverse un certain nombre de combinaisons et se dégage finalement à l'état d'acide carbonique.

Cette même tendance des matières organiques à éprouver une oxydation spontanée est encore attestée par les phénomènes très-généraux et sans cesse observés en vertu desquels les principes immédiats des organismes vivants disparaissent sous l'influence de l'air, dès que la mort s'en est emparée, et se changent graduellement dans les produits stables et ultimes de toute oxydation, tels que l'eau et l'acide carbonique.

4. Dans la plupart des cas, les oxydations que l'air effectue sont facilitées par la présence de l'humidité atmosphérique.

La lumière peut également exercer une influence fort importante sur ces mêmes oxydations, comme l'attestent le blanchiment des toiles exposées à l'air humide et plusieurs des phénomènes de la photographie. Dans bien des cas, la lumière semble exalter l'influence des corps qui jouent le rôle électro-négatif dans une réaction, et particulièrement celle de l'oxygène et du chlore.

5. Au lieu de recourir à l'oxygène libre, on peut employer cet élément à l'état naissant, et particulièrement à l'état sous lequel il se produit au pôle positif de la pile. Dans ces circonstances, il jouit d'une activité toute spéciale et produit certains phénomènes d'oxydation que l'on ne réaliserait point autrement. Parmi les conditions essentielles qui doivent être remplies figurent les deux suivantes : la substance organique que l'on veut oxyder doit être dissoute dans un liquide conducteur, et l'action secondaire, produite sous l'influence du courant, doit s'exercer sur cette substance même et non sur quelqu'un des autres corps contenus dans le même liquide. Ce sont deux conditions que l'on ne sait point remplir d'une manière générale en chimie organique ; ce qui s'est opposé jusqu'ici à l'emploi de la pile dans la plupart des circonstances.

6. A cette mise en œuvre de la pile elle-même, on peut souvent substituer celle de l'oxygène qui se dégage au pôle positif et qui conserve une activité particulière, pourvu qu'il ait été préparé convenablement. On sait que cet oxygène actif, désigné sous le nom d'*ozone*, peut être formé également en modifiant l'oxygène ordinaire par le phosphore et par l'étincelle électrique. Il oxyde l'indigo, change le cyanure jaune en cyanure rouge, détruit plusieurs matières colorantes, etc. Malheureusement il ne s'obtient qu'à l'état de traces, qui demeurent

mélangées avec une grande masse d'oxygène ordinaire. Sans cette entrave, son emploi serait bien plus général en chimie organique.

7. Certaines matières poreuses activent singulièrement l'oxydation et peuvent même la provoquer dans des conditions où elle ne se produirait point sans leur concours : par exemple, l'éponge de platine, et surtout le noir de platine, ces deux substances que l'on connaît si propres à déterminer l'oxydation de l'hydrogène, sont également efficaces pour provoquer l'oxydation directe des alcools et leur transformation, d'abord en aldéhydes, puis en acides correspondants. Ils peuvent produire la combustion des matières organiques, dès la température ordinaire, comme l'atteste l'éther brûlant au contact d'une lame de platine dans la lampe sans flamme. Dans tous les cas, le platine provoque cette même combustion à une température très-inférieure au rouge et qui demeure presque toujours comprise entre 100 et 250 degrés, comme on l'a observé avec le sucre, avec l'acide tartrique, avec l'acide stéarique, avec la cire, etc. (1). La pierre ponce elle-même et le charbon produisent ces phénomènes, mais avec moins d'intensité que le platine.

8. Au lieu de déterminer l'oxydation spontanée des matières organiques à l'aide de substances minérales et définies qui ne participent point au phénomène, on peut la provoquer à l'aide de certains ferments, c'est-à-dire de matières azotées extrêmement altérables. Les ferments exercent quelquefois une action analogue à celle du platine spongieux, et produisent des oxydations qui ne se développeraient point autrement ou qui se développeraient plus lentement et à une température plus haute.

L'alcool, par exemple, ne fixe directement l'oxygène qu'avec une lenteur excessive; mais, sous l'influence de ferments particuliers, il se change rapidement en vinaigre, c'est-à-dire en acide acétique. De même la plupart des acides organiques solubles, qu'ils soient libres ou unis à des alcalis, sont détruits et oxydés sous l'influence des moisissures, c'est-à-dire de certains végétaux dont le développement semble provoquer un phénomène de fermentation.

---

(1) MILLON et REISET, *Comptes rendus*, t. XVI, p. 1190; 1843.

Les conditions de l'érémacausie ou pourriture sèche, bien qu'encore peu connues, paraissent appartenir à la même catégorie de phénomènes, c'est-à-dire à une oxydation par l'oxygène atmosphérique, déterminée sous des influences analogues à celles des ferments.

9. Souvent on réussit à provoquer l'oxydation par l'oxygène atmosphérique en recourant aux affinités prédisposantes. C'est ainsi qu'en chimie minérale la présence d'un acide apte à s'unir aux oxydes métalliques rend plus facile, ou même détermine l'oxydation du cuivre, du plomb et des métaux aux dépens de l'oxygène de l'air. Ainsi encore, la présence de la potasse détermine la fixation de l'oxygène nécessaire pour former du permanganate avec le bioxyde de manganèse chauffé.

Rien n'est plus commun que d'observer de tels phénomènes en chimie organique : les alcools, les aldéhydes, l'hématine, l'acide pyrogallique, en présence de la potasse, absorbent l'oxygène de l'air bien plus facilement que s'ils étaient seuls. On a vu également que l'ammoniaque détermine de la même manière l'oxydation de l'orcine, en s'y combinant pour former de l'orcéine.

§ 6.

Les premiers produits de l'oxydation des matières organiques jouent parfois le rôle d'agents oxydants vis-à-vis d'autres substances, en transportant sur ces dernières l'oxygène de l'air fixé d'abord sur eux-mêmes. Quelques détails sont ici nécessaires.

Avant de fournir les produits simples et ultimes d'une réaction définitive, l'oxydation spontanée des matières organiques s'accomplit d'ordinaire en traversant toute une série de composés intermédiaires que l'on n'a guère étudiés jusqu'ici, si ce n'est dans un petit nombre de cas. Cependant l'enchaînement de leurs métamorphoses présente des phénomènes extrêmement intéressants. En effet, ces intermédiaires sont souvent plus mobiles que les corps extrêmes et stables dont ils dérivent et que les corps extrêmes et stables qu'ils vont former. Leur aptitude à entrer en réaction rappelle d'une manière frap-

pante les phénomènes que l'on attribue à l'état naissant. Au point de vue de l'oxydation, ces produits intermédiaires sont à la fois plus oxydés et plus oxydables que les corps primitifs, moins oxygénés et en même temps plus faciles à désoxyder que les corps ultimes, malgré l'excès d'oxygène contenu dans ces derniers.

Ce sont là des faits tout à fait conformes à ceux qui s'observent en chimie minérale relativement à l'acide sulfureux, plus oxydable que le soufre et plus réductible que l'acide sulfurique, et à l'acide nitreux, plus oxydable que le protoxyde d'azote et plus facile à réduire que l'acide nitrique.

Cette double aptitude à s'oxyder et à se réduire qui se manifeste dans les premiers produits de l'oxydation est parfois tellement prononcée, que l'oxygène contenu dans ces composés semble s'y trouver dans un état intermédiaire entre la combinaison réelle et la dissolution; par suite de cet état, il peut être cédé avec une grande facilité à d'autres principes et il peut oxyder d'une manière définie certains corps que l'oxygène de l'air serait à lui seul impuissant à transformer. En même temps le composé oxydant reprend son état primitif et redevient capable d'absorber l'oxygène de l'air, puis de le céder à une autre proportion du principe qu'il avait commencé à oxyder définitivement.

On voit donc ici se produire une sorte d'oxydation continue provoquée aux dépens de l'oxygène par l'influence de certaines substances organiques qui l'absorbent et s'y combinent, pour le céder ensuite à d'autres composés. C'est ce qui arrive, par exemple, avec l'essence de térébenthine : ce carbure d'hydrogène peut absorber une certaine proportion de l'oxygène de l'air, puis le céder aisément à d'autres composés, inaltérables par l'oxygène seul dans les mêmes conditions de température, à l'indigo ou au sucre par exemple. Le premier se décolore en devenant de l'isatine; le second, en présence de la chaux, se change en acide oxalique. Cependant l'essence, privée par ces principes de l'oxygène qu'elle avait absorbé, en emprunte une nouvelle proportion à l'atmosphère, et l'oxydation de l'indigo recommence. C'est ainsi que cette curieuse oxydation indirecte devient susceptible d'être continuée pendant un certain temps, l'essence empruntant à mesure une

certaine proportion croissante de l'oxygène de l'air pour le transmettre à l'indigo (1).

De tels phénomènes rappellent le rôle du bioxyde d'azote, qui absorbe d'une manière continue l'oxygène de l'air pour le céder à l'acide sulfureux, dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Des effets du même ordre s'observent dans la réaction de certaines matières minérales, tour à tour oxydables par l'air et réductibles par les composés organiques avec lesquels elles se trouvent en contact (2). Ainsi, par exemple, le peroxyde de fer peut exercer une action comburante sur divers principes organiques qui le ramènent à l'état de protoxyde; ce dernier s'unit avec les acides organiques qui résultent de cette oxydation, puis il se réoxyde aux dépens de l'air, et l'action oxydante du peroxyde de fer régénéré se trouve de nouveau mise en jeu vis-à-vis de la matière organique.

Le sulfate de chaux, ramené à l'état de sulfure de calcium par suite de son action oxydante sur des matières organiques, puis réoxydé aux dépens de l'air, manifeste des phénomènes analogues.

§ 7.

1. Au lieu d'employer l'oxygène libre, on peut recourir aux corps suroxygénés, capables de le céder à des substances oxydables. Tels sont, par exemple, les suroxydes métalliques, les bioxydes de plomb, de manganèse, de baryum, etc.; les acides métalliques, et surtout les acides chromique et permanganique, auxquels il faut joindre les acides chlorique, iodique et analogues; enfin les oxydes et les acides de l'azote et du soufre.

2. Les peroxydes peuvent être employés isolément. L'un des exemples les plus frappants de leur action se trouve dans la réaction d'un acide anhydre ou d'un chlorure acide sur le bioxyde de baryum. On obtient par là un acide suroxygéné,

---

(1) Sur l'état de l'oxygène renfermé dans l'essence de térébenthine, *voir* BERTHELOT, journal *l'Institut*, 24 août 1859.

(2) *Voir* les expériences de MM. P. THENARD, KUHLMANN, HERVÉ MANGON, dans les *Comptes rendus*, 1858-1859

formé par l'addition pure et simple de l'oxygène aux éléments de l'acide anhydre :

$$2\,C^{14}H^5O^3 + BaO^2 = C^{14}H^5O^3, BaO + C^{14}H^5O^4.$$

Acide benzoïque. Benzoate.

Les suroxydes organiques ainsi formés jouissent de propriétés analogues à celles de l'eau oxygénée : ils décolorent l'indigo, peroxydent les protosels de manganèse, reproduisent le bioxyde de baryum lorsqu'on les fait agir sur la baryte, etc. Il suffit de les traiter par la potasse bouillante pour en dégager à l'état de liberté l'oxygène excédant. Mais si on les soumet à l'action de la chaleur, cet oxygène réagit brusquement sur le reste des éléments, et le corps se décompose, avec production d'acide carbonique (1).

3. Les autres peroxydes, ceux que forment les métaux proprement dits, tels que le plomb et le manganèse, agissent différemment. En général, ils ne donnent lieu à des réactions, que si l'on fait intervenir un acide minéral propre à les transformer dans un sel dérivé du protoxyde du même métal ; ce qui met en liberté l'excès d'oxygène. C'est ainsi que les alcools peuvent être changés en aldéhydes et en acides correspondants.

Les matières très-oxygénées, telles que les sucres, l'acide tartrique, etc., se changent immédiatement par cette voie en acides formique et carbonique, c'est-à-dire en des produits d'oxydation simples et presque ultimes.

4. Des phénomènes d'oxydation tout à fait spéciaux et caractéristiques peuvent être réalisés sous l'influence de certains oxydes métalliques, distincts des suroxydes précédents parce qu'ils remplissent la fonction de bases véritables et qu'ils ne dégagent point d'oxygène sous l'influence des acides. Par exemple, l'oxyde d'argent, uni aux matières organiques, les oxyde fréquemment à 100 degrés ou même à froid, en étant lui-même ramené à l'état métallique. Il en est de même de l'oxyde de mercure, des oxydes d'or, de platine, etc. Tous ces phénomènes, si souvent provoqués par la lumière et si employés dans la photographie, n'ont encore été étudiés avec pré-

(1) BRODIE, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVIII, p. 79 ; 1858.

cision que dans un petit nombre de cas, tels que le changement du formiate d'argent en acide carbonique, sous l'influence de la chaleur ou de la lumière :

$$2\,C^2HAgO^4 = C^2O^4 + C^2H^2O^4 + 2\,Ag\,;$$

celui de l'aldéhyde en acide acétique :

$$C^4H^4O^2 + 2\,AgO = C^4H^4O^4 + 2\,Ag,$$

etc., etc.

On rappellera encore l'action de certains oxydes qui se réduisent seulement sous l'influence de principes particuliers : celle des oxydes de cuivre et de bismuth, en présence des alcalis, est souvent employée pour distinguer les sucres les uns des autres.

5. Venons aux acides métalliques, tels que l'acide chromique libre ou le mélange équivalent d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, l'acide permanganique, etc., et aux acides chlorique et iodique. En général l'action de ces divers corps sur les matières organiques rappelle celle des peroxydes métalliques agissant avec le concours des acides ordinaires. Il est probable qu'elle présente des caractères individuels; mais ces caractères ont été peu étudiés.

On se bornera à donner quelques détails sur l'action de l'acide permanganique (1). Elle diffère selon que cet acide est libre (mélange de permanganate de potasse et d'acide sulfurique), uni à la potasse (permanganate de potasse), ou mêlé avec un excès d'alcali.

Dans le premier cas, on observe parfois une oxydation intégrale : la benzine par exemple, $C^{12}H^6$, se change en eau et en acide carbonique.

Souvent au contraire on obtient des produits d'oxydation intermédiaires et semblables à ceux que fournit l'acide nitrique.

(1) Péan de Saint-Gilles, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 386; 1859. — Cloez et Guignet, *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 1113, et t. XLVII, p. 710; 1858. — Sur l'action oxydante de l'acide iodique, *voir* les recherches intéressantes de M. Millon, *Annuaire* pour 1845, p. 229.

Ainsi le camphre	$C^{20}H^{16}O^{2}$
se change en acide camphorique	$C^{20}H^{16}O^{8}$
la naphtaline	$C^{20}H^{8}$
en acide phtalique	$C^{16}H^{6}O^{8}$
l'acide sébacique	$C^{20}H^{18}O^{8}$
en acide succinique	$C^{8}H^{6}O^{8}$

etc., etc.

Enfin, dans d'autres cas, les phénomènes d'oxydation s'arrêtent nettement à des limites déterminées. C'est ainsi que l'acide tartrique se sépare en acide formique et en acide carbonique :

$$C^{8}H^{6}O^{12} + O^{6} = 2C^{2}H^{2}O^{4} + 2C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2};$$

l'acide citrique se change en acide carbonique, eau et acétone :

$$2C^{12}H^{8}O^{14} + O^{20} = C^{6}H^{6}O^{2} + 9C^{2}O^{4} + 5H^{2}O^{2}.$$

L'acide oxalique est transformé entièrement en acide carbonique. Au contraire, les acides formique et acétique résistent dans les mêmes conditions.

Ces réactions de l'acide permanganique libre sont souvent les mêmes que celles d'un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse.

En présence d'un excès d'alcali, on obtient des réactions nouvelles : l'acide formique s'oxyde complétement, tandis que l'acide oxalique résiste à son tour. L'acide tartrique, placé dans ces nouvelles conditions, produit de l'acide oxalique et non de l'acide formique. On observe même certains phénomènes d'oxydation par entraînement dignes d'un grand intérêt : par exemple, l'acide formique du formiate d'ammoniaque, en s'oxydant, détermine l'oxydation partielle de l'ammoniaque, quoique celle-ci soit inoxydable par l'action directe du permanganate. La même propriété se retrouve dans l'acide cyanhydrique, que l'on peut regarder comme dérivé par déshydratation du formiate d'ammoniaque, et qui absorbe en effet plus d'oxygène que ne devrait le faire la proportion d'acide formique à laquelle il peut donner naissance : cet excès d'oxygène se porte sur l'ammoniaque et la transforme dans l'un des acides oxygénés de l'azote.

Le permanganate peut également agir, en présence d'un

excès d'alcali, sur diverses matières azotées avec une efficacité toute spéciale et changer leur azote en nitrate ou en nitrite.

Ces faits divers et remarquables montrent quel parti on peut tirer du permanganate de potasse pour oxyder les matières organiques, soit en vue de former des substances nouvelles et définies, soit pour jeter quelque jour sur leur constitution par l'étude attentive de leurs métamorphoses.

6. Peu d'actions ont été étudiées avec autant de détails que celle de l'acide nitrique sur les composés organiques; car il en est peu qui aient fourni des résultats plus variés et plus importants. Les phénomènes qui résultent de la combinaison de cet acide avec les composés organiques ont déjà été développés; il ne s'agira ici que des phénomènes d'oxydation. Ils varient suivant la nature des corps mis en réaction.

1°. Tantôt on observe une simple fixation d'oxygène sur la matière organique, le carbone et l'hydrogène demeurant intacts.

Ainsi les aldéhydes se changent en acides :

$$C^{2n}H^{2n}O^2 + O^2 = C^{2n}H^{2n}O^4,$$

le mercaptan	$C^4H^6S^2$	}
en acide acéténosulfurique	$C^4H^6S^2O^6$	}
le camphre	$C^{20}H^{16}O^2$	}
en acide camphorique	$C^{20}H^{16}O^8$	}

etc., etc.

2°. Tantôt l'hydrogène est brûlé sans fixation d'oxygène, par suite d'une action qui demeure incomplète.

Ainsi les alcools se changent en aldéhydes :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + O^2 = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + H^2O^2,$$

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + O^6 = \underset{\text{Glyoxal.}}{C^4H^2O^4} + 2H^2O^2.$$

Ces aldéhydes peuvent d'ailleurs demeurer libres ou se combiner à l'état naissant avec une portion de l'alcool primitif, ce qui constitue un phénomène secondaire : ainsi se forment les éthers aldéhydiques.

3°. Tantôt l'hydrogène est brûlé et l'oxygène fixé, sans que le carbone varie.

Un alcool produit ainsi des acides correspondants; sous l'influence de l'acide nitrique, l'alcool .... $C^4H^6O^2$
peut engendrer l'acide acétique.................. $C^4H^4O^4$
l'acide glycollique.......................... $C^4H^4O^6$
l'acide oxyglycollique........................ $C^4H^4O^8$
l'acide oxalique............................ $C^4H^2O^8$

Les acides formés peuvent d'ailleurs demeurer libres ou s'unir à l'état naissant avec une portion de l'alcool, de façon à fournir les éthers correspondants.

Par le fait de l'action de l'acide nitrique, et indépendamment des corps précédents, il peut se former divers composés dérivés de la réduction de cet acide et renfermant une portion de son azote sous forme d'acide nitreux, d'ammoniaque ou d'acide cyanhydrique. Tantôt ces composés se séparent à l'état libre, tantôt ils demeurent unis aux substances organiques sous la forme de dérivés nitrés, d'alcalis, d'amides, de nitriles, etc.

4°. Enfin le carbone lui-même peut être brûlé et changé en partie en acides organiques nouveaux, en partie en acide carbonique.

Ce genre d'oxydation s'opère suivant divers modes distincts et caractéristiques, particuliers au groupe des principes que l'on oxyde.

Le sucre et les corps analogues très-oxygénés, étant traités par l'acide nitrique, fournissent tous, comme produit final, de l'acide oxalique; mais les produits intermédiaires varient, car on a vu comment les uns engendrent de l'acide saccharique .... $C^{12}H^{10}O^{16}$
et les autres, de l'acide mucique............... $C^{12}H^{10}O^{16}$
ou de l'acide tartrique........................ $C^8H^6O^{12}$

Au contraire, les acides gras et les corps peu oxygénés peuvent perdre leur carbone et leur hydrogène par degrés successifs et former simultanément deux séries d'acides homologues compris les uns sous la formule $C^{2n}H^{2n}O^4$, les autres sous la formule $C^{2n}H^{2n-2}O^8$.

Observons que les quatre ordres de phénomènes divers que l'on vient d'énumérer comme distincts sont le plus souvent simultanés dans la réaction de l'acide nitrique sur les matières organiques. Cette remarque est essentielle, si l'on

veut se rendre un compte exact de la signification précise des équations qui représentent les phénomènes d'oxydation.

5°. Au lieu de produire une oxydation directe, l'acide nitrique engendre parfois un composé nitré qui peut servir d'intermédiaire pour l'oxydation d'une substance organique. Ce fait est particulièrement frappant, si l'on opère avec les carbures d'hydrogène analogues à la benzine................ $C^{12}H^6$;
on a vu comment celle-ci devient de la nitrobenzine.................................. $C^{12}H^5AzO^4$
transformable par réduction en phénolammine... $C^{12}H^7Az$
laquelle peut enfin éliminer son azote et donner naissance au phénol......................... $C^{12}H^6O^2$

Ce mécanisme régulier a été signalé ailleurs avec détail (t. I, p. 228).

7. L'action oxydante exercée par les autres composés oxygénés de l'azote est beaucoup moins connue que celle de l'acide nitrique. Cependant on sait que l'acide nitreux peut effectuer aussi des phénomènes d'oxydation très-énergiques. En général, on l'emploie pour brûler l'ammoniaque contenue dans les amides et dans les alcalis, c'est-à-dire pour régénérer les corps oxygénés qui ne diffèrent de ces principes azotés que par les éléments de l'eau et de l'ammoniaque. A ce point de vue, son action, envisagée comme résultat final, rentrerait plutôt dans les phénomènes d'hydratation; puisque le principe qui était primitivement uni à l'ammoniaque dans l'amide ou l'alcali se trouve reproduit sans avoir gagné d'oxygène.

8. Le bioxyde d'azote joue également le rôle de corps oxydant; il agit d'ailleurs dans des conditions très-spéciales et dont on pourra sans doute tirer parti, en raison de leur caractère lent et successif et de leur développement dès la température ordinaire (1). En effet, mis en contact avec des matières oxydables, le bioxyde d'azote demeure tout d'abord sans action apparente, à la température ordinaire. Il finit cependant par être absorbé, mais avec une extrême lenteur : son action ne devient complète qu'au bout de quelques semaines. Elle

(1) Expériences inédites.

s'exerce suivant trois modes très-distincts, et qui varient avec la nature des corps qu'elle oxyde.

Tantôt le bioxyde d'azote se trouve remplacé à la fin de l'expérience par un volume d'azote égal au sien. Dans ce cas, il agit simplement par son oxygène,

$$AzO^2 = Az + O^2;$$

tantôt un volume d'azote égal à la moitié seulement de celui du bioxyde devient libre, les éléments de l'acide hyponitrique s'étant fixés sur la matière organique :

$$2\,AzO^2 = Az + AzO^4;$$

tantôt il laisse un volume de protoxyde d'azote égal au quart du volume gazeux primitif, les éléments de l'acide nitreux étant entrés en combinaison,

$$2\,AzO^2 = AzO + AzO^3.$$

Enfin, dans quelques cas le bioxyde d'azote libre ou naissant semble s'unir intégralement avec la matière organique, comme il arrive avec le carbure contenu dans l'essence de fenouil, avec l'acide pélargonique et dans la formation des nitroprussiates.

La facile décomposition du bioxyde d'azote par les corps oxydables contraste avec sa grande stabilité relativement à l'action de la chaleur, et cela d'autant plus nettement, que le protoxyde d'azote, bien que facilement destructible par la chaleur, ne paraît cependant point susceptible d'agir à froid sur les composés organiques.

9. Pour compléter l'histoire des acides aptes à fonctionner comme agents oxydants directs, il est nécessaire de dire un mot de l'acide sulfurique. Ce corps, chauffé avec les matières organiques, finit par les oxyder avec dégagement d'acide sulfureux. Mais son action s'exerce à une température trop élevée, et la facilité avec laquelle cet acide modifie les matières organiques est trop grande pour qu'il fournisse en général des résultats simples et réguliers. D'ordinaire les matières oxydées par lui sont changées en des substances noires et humoïdes, jusqu'ici peu connues.

D'ailleurs l'acide sulfurique entre en même temps en combinaison avec les corps qu'il oxyde; ce qui complique encore le phénomène. Enfin la réduction qu'il éprouve de la part des matières organiques peut aller jusqu'à former des composés sulfurés proprement dits, aux dépens d'une autre portion du principe carboné primitif.

§ 8.

Au lieu de recourir à des agents capables de céder directement tout ou partie de leur oxygène, on peut opérer l'oxydation des matières organiques par voie indirecte, en se conformant à divers artifices assez communs en chimie minérale. On sait en effet que le chlore, le brome et l'iode, agissant en présence de l'eau, ou d'une base alcaline, oxydent un grand nombre de corps minéraux avec une énergie singulière; ce qui a lieu parce que les éléments halogènes s'emparent de l'hydrogène de l'eau ou du métal de l'oxyde : l'oxygène se trouve mis à nu à l'état naissant.

On peut, en vertu de cette même réaction générale, changer les alcools en aldéhydes et en acides; il suffit de les attaquer par le chlore en présence de l'eau.

Ici, d'ailleurs, l'action oxydante se complique souvent de la substitution d'une partie de l'élément halogène à l'hydrogène du principe qu'on attaque.

On peut oxyder ainsi d'un seul coup une substance par l'intermédiaire du chlore agissant en présence de l'eau; mais il est souvent préférable de scinder l'action en deux phases successives; on parvient plus aisément à la régulariser. Le chlore agissant seul sur la matière organique, déplace d'abord l'hydrogène et s'y substitue en tout ou en partie, en formant un composé chloré. Cela fait, on traite le composé chloré par les agents d'hydratation et plus particulièrement par les alcalis, de façon à remplacer les éléments de l'acide chlorhydrique par les éléments de l'eau. D'où résulte en définitive la fixation de l'oxygène sur le corps primitif.

Voilà comment le gaz des marais, C^2H^4, traité par le chlore, se change en éther méthylchlorhydrique, C^2H^3Cl; puis ce dernier, soumis aux agents d'hydratation, gagne de l'eau et perd

de l'acide chlorhydrique, en produisant de l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$:

$$\begin{cases} C^2H^4 + Cl^2 = C^2H^3Cl + HCl. \\ C^2H^3Cl - HCl + H^2O^2 = C^2H^4O^2. \end{cases}$$

En définitive, on a fixé 2 équivalents d'oxygène sur le gaz des marais :

$$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2.$$

De même les aldéhydes peuvent être changés en acides, les acides à 4 équivalents d'oxygène, en acides plus oxygénés, par l'intermédiaire des composés chlorés, etc. Ces réactions ont été développées dans le tome Ier, p. 286, 301, etc.

§ 9.

L'action oxydante exercée par les hydrates alcalins mérite une mention toute particulière.

C'est l'eau combinée à ces alcalis qui joue le rôle d'un agent d'oxydation, en dégageant l'hydrogène qu'elle renferme. L'alcali détermine ici, par une sorte d'affinité prédisposante, la production d'un acide.

Cette réaction s'opère, en général, lorsque l'on chauffe les matières organiques au-dessus de 200 degrés avec les hydrates de potasse ou de soude ; dans ces conditions les alcools et les aldéhydessont changés en acides :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + KO, HO = \underset{\text{Acétate.}}{C^4H^3KO^4} + H^4.$$

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + KO, HO = \underset{\text{Acétate.}}{C^4H^3KO^4} + H^2.$$

Les corps suroxygénés, tels que les matières sucrées, sont transformés en acide oxalique, lequel est l'un des termes extrêmes de la plupart des oxydations effectuées sous de telles influences.

Parfois même les corps mis en expérience avec un hydrate alcalin se partagent en deux ou plusieurs groupes plus oxygénés que le corps primitif :

$$\underset{\text{Acide cinnamique}}{C^{18}H^8O^4} + 2(KO, HO) = \underset{\text{Benzoate}}{C^{14}H^5KO^4} + \underset{\text{Acétate}}{C^4H^3KO^4} + H^2.$$

Au lieu de concourir à l'oxydation d'une matière organique par les éléments de l'eau qu'ils renferment, les hydrates alcalins peuvent produire cette oxydation aux dépens de la substance elle-même, toujours en déterminant la formation d'un acide apte à s'unir avec l'alcali mis en expérience. Les éléments de la substance organique se partagent en deux corps nouveaux : l'un est de nature acide et plus oxygéné que le corps primitif; l'autre est plus hydrogéné et constitue un alcool ou un carbure d'hydrogène. Trois cas peuvent se présenter ici :

1°. Tantôt chacun des corps nouveaux renferme dans son équivalent la même proportion de carbone que le corps primitif. Ce genre de phénomènes ne se réalise guère qu'à la condition d'opérer dans les limites d'une température inférieure à 200 degrés. C'est ainsi que l'aldéhyde benzoïque, sous l'influence de la potasse dissoute dans l'alcool, se partage en acide benzoïque plus oxydé, et en alcool benzylique, ou même en benzoène, $C^{14}H^{8}$, tous deux moins oxydés :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque}}{2C^{14}H^{6}O^{2}} + KO, HO = \underset{\text{Benzoate}}{C^{14}H^{5}KO^{4}} + \underset{\text{Alcool benzylique}}{C^{14}H^{8}O^{2}}.$$

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque}}{3C^{14}H^{6}O^{2}} + 2KO = \underset{\text{Benzoate}}{2C^{14}H^{5}KO^{4}} + \underset{\text{Benzoène}}{C^{14}H^{8}}.$$

2°. Tantôt les corps nouveaux renferment tous deux une proportion de carbone inférieure à celle du corps primitif.

C'est ainsi que l'acide acétique, $C^{4}H^{4}O^{4}$, se partage, au-dessus de 300 degrés, en acide carbonique, plus oxygéné, lequel demeure uni à l'alcali, et en formène, plus hydrogéné :

$$\underset{\text{Acide acétique}}{C^{4}H^{4}O^{4}} + 2KO = \underset{\text{Carbonate}}{C^{2}O^{4}, 2KO} + \underset{\text{Formène}}{C^{2}H^{4}}.$$

Tous ces phénomènes, dus à l'action de la potasse, présentent évidemment un double caractère, car ce sont à la fois des phénomènes d'oxydation et des phénomènes de réduction, suivant celui des produits de la réaction que l'on envisage.

3°. Cette oxydation peut être beaucoup plus compliquée et donner naissance à des produits multiples moins carburés que les corps primitifs, mais tous formés conformément au sens général qui vient d'être indiqué. Ainsi les matières très-oxygénées fournissent non-seulement des acides carbonique, acé-

tique et oxalique plus oxygénés, mais toute une série d'acides appartenant à la famille $C^{2n}H^{2n}O^4$, et divers liquides neutres empyreumatiques, plus ou moins oxygénés, et analogues à l'acétone.

Les acides à 4 équivalents d'oxygène fournissent, en même temps que l'acide carbonique, corps plus oxygéné, des carbures de la composition $C^{2n}H^{2n}$ (série du gaz oléfiant), s'il s'agit des acides $C^{2n}H^{2n}O^4$, ou des carbures $C^{2n}H^{2n-6}$ (série de la benzine), s'il s'agit des acides $C^{2n}H^{2n-8}O^4$ et analogues. On obtient encore simultanément des acétones et plusieurs autres corps empyreumatiques, tous moins oxygénés que les acides primitifs.

Il est utile de remarquer que les diverses réactions que l'on vient d'attribuer aux alcalis peuvent se développer successivement dans l'action de ces réactifs sur une même substance, suivant la durée, l'intensité du phénomène et la température à laquelle il s'accomplit.

Ainsi, par exemple, la potasse réagissant sur l'alcool, s'y combine d'abord en formant un alcoolate. Un peu au-dessus de 200 degrés, cet alcoolate se détruit avec dégagement d'hydrogène et production d'acétate :

$$C^4H^6O^2 + KO, HO = C^4H^3KO^4 + H^4.$$

Puis l'acétate lui-même, sous l'influence d'un excès d'alcali et d'une température supérieure à 300 degrés, se change en carbonate et en gaz des marais :

$$C^4H^3KO^4 + KO, HO = C^2H^4 + C^2O^4, 2KO.$$

SECTION VI.

FIXATION DU CHLORE ET DES ÉLÉMENTS HALOGÈNES (SUBSTITUTION).

§ 1.

L'action du chlore sur les matières organiques se réduit à quatre chefs principaux :

1°. Le principe carboné s'unit directement et intégralement avec l'élément halogène ;

2°. Il perd de l'hydrogène, sans gagner une proportion de chlore équivalente;

3°. Il perd une partie de son hydrogène qui se sépare uni au chlore sous forme d'acide chlorhydrique, et se trouve remplacé par du chlore dans le composé même;

4°. Enfin, mais par voie indirecte, il échange contre du chlore l'oxygène qu'il renferme. Ce dernier cas rentre dans une réaction déjà exposée, celle qui détermine le remplacement des éléments de l'eau dans un composé par ceux de l'acide chlorhydrique (p. 393).

Dans toutes ces réactions, le carbone, élément incapable de s'unir directement au chlore, se trouve en général respecté; car le corps nouveau renferme le même nombre d'équivalents et le même poids de carbone que le corps primitif. Ce rapport est d'autant plus essentiel, qu'il caractérise presque toujours l'action du chlore sur les matières organiques, pourvu que l'action s'accomplisse à une basse température. Il est ici bien plus général que dans les phénomènes d'oxydation, puisque ces derniers s'exercent d'ordinaire sur le carbone aussi bien que sur l'hydrogène.

L'action du brome et celle de l'iode sont comparables à celle du chlore, sauf certaines réserves qui seront indiquées plus loin. Quant au cyanogène, il se comporte tout autrement : son action a été résumée à l'occasion des amides (t. I, p. 413).

§ 2.

Avant d'exposer les traits principaux de la formation des composés chlorurés, bromurés, iodurés, on croit utile de rappeler quelques-unes de leurs applications synthétiques. En effet les composés chlorurés jouent un rôle essentiel dans la synthèse, non par eux-mêmes, car aucun d'eux n'existe dans la nature, mais comme intermédiaires. C'est ce qu'il est facile de justifier par des exemples empruntés à la formation de composés naturels, tels que l'alcool méthylique (combiné dans certaines essences), l'acide formique, l'acide lactique, la glycollammine, l'essence de moutarde, l'acide benzoïque, etc.

1°. Tantôt les composés chlorurés permettent d'oxyder les

carbures d'hydrogène, ou d'en remplacer l'hydrogène par de l'oxygène.

C'est ainsi que du gaz des marais............ C^2H^4
on passe à l'esprit-de-bois .... $C^2H^4O^2$
par l'intermède de son éther chlorhydrique...... C^2H^3Cl

2°. On change le même carbure en acide formique .... $C^2H^2O^4$
par l'intermède du formène trichloré............ C^2HCl^3

3°. Du propylène......................... C^6H^6
on passe à l'acide lactique .... $C^6H^6O^6$
par l'intermède du bromure de propylène....... $C^6H^6Br^2$
et du propylglycol.... .... $C^6H^8O^4$
que l'on oxyde consécutivement.

4°. La métamorphose de l'acide acétique.... $C^4H^4O^4$
en glycollammine.............................. $C^4H^5AzO^4$
par l'intermédiaire de l'acide acétique chloré... $C^4H^3ClO^4$

5°. Celle de la glycérine..................... $C^6H^8O^6$
en essence de moutarde......................... $C^8H^5AzS^2$
par l'intermédiaire de l'éther allyliodhydrique.. C^6H^5I

6°. Celle de l'aldéhyde benzoïque .... $C^{14}H^6O^2$
en acide benzoïque............................ $C^{14}H^6O^4$
par l'intermédiaire du chlorure benzoïque..... $C^{14}H^5ClO^2$

reposent sur des mécanismes analogues empruntés à la formation des composés chlorurés.

Réciproquement, dans d'autres conditions, les composés chlorurés servent d'intermédiaires à la désoxydation des matières organiques. Il suffit d'opérer la substitution du chlore à l'oxygène, puis celle de l'hydrogène au chlore; on arrive ainsi à des méthodes extrêmement générales et qui semblent ne devoir trouver d'autres limites que celles qui résultent de la stabilité des composés organiques.

Mais venons au détail de la formation des composés chlorurés. Nous parlerons d'abord des groupes de principes auxquels le chlore peut s'unir; puis nous examinerons le mécanisme de cette union et les relations qui existent entre les propriétés d'un composé hydrogéné et celles du composé chloruré correspondant. Nous terminerons en signalant les principales méthodes usitées pour combiner le chlore avec les matières organiques.

§ 3.

1. Dans l'union du chlore avec les matières organiques, nous avons distingué plusieurs cas. Le premier est celui d'après lequel le chlore s'unit directement et sans déplacement d'hydrogène : c'est ce qui arrive avec certains radicaux métalliques composés, avec laplupart des carbures d'hydrogène, enfin avec quelques principes oxygénés.

2. L'union du chlore avec les radicaux métalliques composés s'opère en vertu d'une affinité tellement puissante, que l'on peut quelquefois opérer à volonté, soit avec le chlore libre, soit avec l'acide chlorhydrique. En effet, certains radicaux peuvent décomposer ce dernier avec dégagement d'hydrogène et conformément à l'action des métaux proprement dits sur le même hydracide :

$$\underset{\text{Stibiotriéthyle.}}{C^{12}H^{15}Sb} + Cl = \underset{\text{Chlorure de stibiotriéthyle.}}{C^{12}H^{15}SbCl},$$

$$\underset{\text{Stibiotriéthyle}}{C^{12}H^{15}Sb} + HCl = \underset{\text{Chlorure de stibiotriéthyle.}}{C^{12}H^{15}SbCl} + H.$$

Les composés ainsi formés sont de véritables chlorures salins.

3. Le chlore se combine intégralement avec un grand nombre de carbures d'hydrogène, suivant des types généraux exposés dans le tome Ier (p. 219, 229, 240). On se borne à rappeler que les carbures alcooliques fixent directement et à froid 2 équivalents de chlore.

$$\underset{\text{Ethylène.}}{C^4H^4} + Cl^2 = \underset{\text{Chlorure d'éthylène.}}{C^4H^4Cl^2}.$$

La naphtaline fixe 2 et 4 équivalents de chlore, et la benzine, jusqu'à 6 équivalents. Ce dernier terme n'a point été dépassé.

Les divers chlorures formés par l'union du chlore avec les carbures d'hydrogène participent des propriétés éthérées et ne cèdent point en général leur chlore immédiatement et à la façon des chlorures salins.

4. Non-seulement les carbures d'hydrogène peuvent s'unir avec les éléments halogènes, mais il en est de même de certains composés oxygénés.

L'éther pyromucique, $C^{14}H^8O^6$, par exemple, fixe 4 équivalents de chlore et forme le composé $C^{14}H^8Cl^4O^6$;

Le corps représenté par la formule C^4Cl^3O (1) s'unit directement au chlore et produit l'éther perchloré :

$$C^4Cl^3O + Cl^2 = C^4Cl^5O.$$

§ 4.

1. Le chlore peut enlever l'hydrogène d'un composé organique sans le remplacer : c'est ce qui arrive lorsqu'on le fait agir sur les composés organiques à la température rouge, ou bien lorsqu'on fait intervenir l'action de la lumière solaire sur un mélange de chlore et de certains gaz carbonés, de chlore et de formène par exemple. Dans ces conditions, il donne naissance à des décompositions profondes et rapides, lesquelles produisent de l'acide chlorhydrique, du carbone libre, etc.

Indépendamment de ces réactions qui s'accompagnent d'un phénomène de destruction totale, il existe un certain nombre de cas où le chlore enlève à une basse température une portion de l'hydrogène sans le remplacer et sans que l'équivalent en carbone du composé organique soit abaissé. Il suffira de citer la métamorphose de l'alcool, $C^4H^6O^2$, en aldéhyde, $C^4H^4O^2$.

Ces éliminations d'hydrogène s'accompagnent souvent d'une fixation d'oxygène sur le principe transformé. Mais alors les éléments de l'eau interviennent et la réaction rentre dans des phénomènes d'oxydation développés précédemment.

2. Les phénomènes les plus curieux peut-être auxquels le chlore puisse donner naissance, en réagissant sur une matière organique, sont ceux dans lesquels il se substitue à l'hydrogène.

Le chlore, en effet, agissant sur une matière hydrogénée, lui enlève dans la plupart des cas son hydrogène sous forme d'hydracide, équivalent par équivalent. En même temps prend naissance un composé nouveau, dans lequel chaque équivalent d'hydrogène enlevé se trouve remplacé par 1 équivalent de

(1) Chloroxéthose de M. Malaguti. *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI, p. 20; 1846.

chlore ; de telle sorte que la somme de l'hydrogène resté et celle du chlore ajouté demeure constante et égale à la somme primitive des équivalents d'hydrogène.

3. Ce phénomène régulier s'observe avec les carbures d'hydrogène, les éthers, les aldéhydes, les acides, les amides, les alcalis, etc. Les types généraux des formules qui le représentent ont été exposés dans le tome Ier. Ils s'appliquent particulièrement aux matières volatiles et peu oxygénées.

Quant aux matières suroxygénées, telles que les sucres, par exemple, elles éprouvent de la part du chlore une destruction complète, avec formation de matières humoïdes.

Dans d'autres circonstances, la substitution de l'hydrogène par le chlore peut coïncider avec la fixation directe du chlore, ou bien avec l'élimination partielle de l'hydrogène, c'est-à-dire que les diverses réactions énumérées jusqu'ici peuvent se développer simultanément.

4. Parmi les dérivés nombreux obtenus par substitution, les premiers termes, c'est-à-dire ceux qui renferment seulement 1, 2, 3, équivalents de chlore, participent en général des propriétés éthérées et ne se prêtent pas plus que les éthers chlorhydriques aux doubles décompositions immédiates. Mais ce n'est point là leur caractère le plus intéressant. Ce caractère réside dans l'analogie frappante que les composés chlorés manifestent d'ordinaire vis-à-vis des corps dont ils dérivent. Non-seulement ils sont représentés par des formules semblables, correspondant au même volume de vapeur ; mais souvent ils sont doués de propriétés physiques et même chimiques extrêmement analogues. On a déjà développé ce point à l'occasion des dérivés chlorurés de la naphtaline (t. I, p. 230), de l'acide acétique (t. I, p. 326), de la phénolammine (t. I, p. 250), de la salicine (t. II, p. 303), etc.

On va citer encore les faits observés dans l'étude de l'isatine ; c'est l'un des dérivés de l'indigo.

Si l'on compare les propriétés de l'isatine, $C^{16}H^5AzO^4$, et celles de ses dérivés chlorés, $C^{16}H^4ClAzO^4$, $C^{16}H^3Cl^2AzO^4$, on arrive aux résultats suivants (1) :

---

(1) LAURENT, *Méthode de Chimie*, p. 245 ; 1854.

ISATINE.	ISATINE CHLORÉE, BICHLORÉE.
C'est une matière rouge-orangé..........	Id.
Elle cristallise en prismes de 113 degrés..	Id. de 114 degrés.
Elle est très-peu soluble dans l'eau.......	Id.
Assez soluble dans l'alcool et dans l'éther.	Id.
Sa dissolution est jaune	Id.
Avec la potasse, elle échange d'abord HO contre KO	Id.
Le sel formé est rouge-noirâtre..........	Id.
Il donne avec les sels d'argent un précipité lie de vin	Id.
Il est très-peu stable et il s'unit promptement à H^2O^2 en formant de l'isatinate de potasse,	Id. chloré,
$C^{16}H^6KAzO^6$.	$C^{16}H^5ClKAzO^6$.
Ce nouveau sel est jaune...............	Id.
Traité par les acides il régénère l'isatine..	Id. chlorée.
L'isatine décompose le sulfhydrate d'ammoniaque, en prenant de l'hydrogène, pour former de l'isathyde, $C^{16}H^6AzO^4$..	Id. chlorée, $C^{16}H^5ClAzO^4$.
Celle-ci offre l'aspect de paillettes blanchâtres; elle est insoluble	Id.
Elle se transforme dans certaines circonstances en indine rose, $C^{16}H^5AzO^2$.....	Id. chlorée.
Ou en isatine	Id. Id.
L'ammoniaque forme avec l'isatine { un amide gris......	Id. chloré.
un amide jaune	Id. Id.
un acide amidé rouge-écarlate	Id. Id.
L'isatinate d'ammoniaque se transforme par l'évaporation en isamate jaune.........	Id. Id.
Cet isamate par la dessiccation donne de l'isamide jaune.....................	Id. Id.
L'isamate et l'isamide donnent, avec les acides, soit de l'acide isamique, soit de l'isatine.	Id. Id.
L'isatine se combine avec le bisulfite de potasse pour former un isatinosulfite...	Id. Id.

5. Ces rapprochements remarquables, dont la première idée et la première démonstration sont dues à Laurent, l'avaient conduit à penser que le corps primitif et ses dérivés chlorés

remplissent exactement les mêmes fonctions chimiques et que le chlore, corps éminemment électronégatif, y jouait le rôle de l'hydrogène, corps éminemment électropositif.

Mais la première opinion ne pourrait être admise qu'avec bien des réserves et la seconde doit être repoussée d'une manière absolue. En effet, dans les composés nouveaux dont il s'agit, les propriétés électronégatives du chlore n'ont point en réalité disparu : si elles ne se manifestent plus vis-à-vis des agents ordinaires, c'est que les composés chlorés sont analogues, non point aux sels de la chimie minérale, mais aux éthers chlorhydriques.

C'est ce qu'ont mis en évidence les recherches effectuées dans ces dernières années. D'un côté, les exemples du remplacement successif de l'hydrogène par le chlore, puis du chlore par l'oxygène se sont multipliés et ont montré quelle était la fonction réelle du chlore dans les composés chlorés. Ainsi le formène monochloré, C^2H^3Cl, dont la formule est analogue à celle du formène, ne remplit cependant pas la même fonction chimique; car c'est un éther chlorhydrique, et ses réactions sont bien différentes de celles d'un carbure d'hydrogène.

D'autre part, la découverte des éthers dichlorhydrique, $C^6H^6Cl^2O^2$, et trichlorhydrique, $C^6H^5Cl^3$, dibromhydrique, $C^6H^6Br^2O^2$, et tribromhydrique, $C^6H^5Br^3$, de la glycérine, ainsi que la démonstration de la nature éthérée du bromure d'éthylène, $C^4H^4Br^2$, et sa transformation en glycol, ont fourni les premiers exemples d'éthers véritables renfermant plusieurs équivalents de chlore ou de brome et cependant comparables de tous points avec l'éther chlorhydrique ordinaire. La connaissance de ces corps est particulièrement propre à mettre en lumière la constitution véritable des composés polychlorés obtenus par substitution, constitution qui ne pouvait guère être comprise complétement, tant que l'on n'a connu que des éthers monoatomiques.

Voilà comment les découvertes récentes ont jeté un jour tout nouveau sur les phénomènes de substitution et prouvé que le brome, le chlore, etc., contenus dans les composés bromés ou chlorés, ne remplissent point la même fonction chimique que l'hydrogène auquel ils se sont substitués. Loin de là, dans ces composés, les éléments halogènes conservent toujours le

rôle électronégatif qui les caractérise. Mais, on le répète, les composés qu'ils concourent à former ne sont pas comparables aux chlorures et aux sels minéraux proprement dits, mais aux éthers; c'est-à-dire que les affinités propres aux corps halogènes subsistent, tout en ne se manifestant qu'avec lenteur, et sous la condition de la fixation simultanée des éléments de l'eau (1).

Du reste les caractères électronégatifs du chlore apparaissent d'une manière plus marquée encore, et même en dehors des propriétés éthérées, dès que l'on envisage les dérivés chlorurés des principes oxygénés, et surtout ceux dans lesquels la substitution porte sur un grand nombre d'équivalents d'hydrogène. C'est ainsi que les dérivés chlorés du phénol finissent par devenir des acides puissants. La phénolammine trichlorée n'est plus un alcali; l'acétamide quadrichloré se comporte comme un acide véritable; enfin les dérivés polychlorés des éthers oxygénés se décomposent sous l'influence de la chaleur de l'eau et des alcalis avec une extrême facilité.

§ 5.

1. On forme les composés chlorurés par l'action du chlore libre, par celle du chlore naissant, enfin par l'action de certains perchlorures métalliques.

En général le chlore libre agit sur les matières organiques directement et dès la température ordinaire.

Son action est quelquefois si vive, surtout quand elle s'exerce sur les corps gazeux, qu'elle peut déterminer l'inflammation de la matière organique. Dans ce cas, on la tempère par l'emploi d'un mélange réfrigérant. Au contraire, pour la pousser jusqu'au bout, il est souvent nécessaire d'avoir recours à l'action de la chaleur.

Mais certaines substances résistent davantage, et pour déter-

(1) Ces faits justifient à certains égards le point de vue sous lequel Berzelius n'a jamais cessé d'envisager les composés chlorés. Déjà même ce savant, *Jahresb.*, t. XVIII, p. 439; 1837, proposait de faire agir les sels d'argent sur la liqueur des Hollandais, et indiquait la formule des corps qui devaient en résulter. Seulement il divisait par 2 leurs formules, ne soupçonnant pas la théorie des alcools polyatomiques; car cette dernière était complétement inconnue avant les travaux relatifs à la glycérine et à la synthèse des corps gras neutres.

miner leur union avec le chlore, il faut faire intervenir un autre agent, à savoir la lumière solaire.

2. L'efficacité de cet agent physique paraît due aux mêmes causes qui déterminent la combinaison du chlore avec l'hydrogène. On sait, en effet, que cette combinaison ne s'opère pas dans une obscurité complète, qu'elle est immédiate et explosive sous l'influence de la lumière solaire directe, enfin qu'elle est plus ou moins lente, suivant que l'influence de la lumière diffuse est plus ou moins intense.

Des caractères analogues se retrouvent dans l'influence que la lumière exerce sur la réaction réciproque du chlore et des matières organiques : ils s'expliquent d'autant plus aisément, que c'est, dans la plupart des cas, en vertu de son affinité pour l'hydrogène que le chlore agit sur ces matières.

Ainsi un mélange humide de chlore et de gaz oléfiant ne change pas de nature dans une obscurité complète; tandis que la réaction est assez rapide sous l'influence de la lumière diffuse. Un mélange humide de chlore et de gaz de marais, à volumes égaux, ne se combine pas dans l'obscurité, ni même sous l'influence d'une lumière diffuse très-faible; au soleil, le mélange détone avec flamme, dépôt de charbon et formation d'acide chlorhydrique. Mais sous l'influence de la lumière solaire réfléchie irrégulièrement, sur un mur par exemple, la combinaison s'opère graduellement, avec production d'éther méthylchlorhydrique.

Non-seulement la lumière possède une efficacité spéciale pour provoquer l'union du chlore avec les matières organiques, mais elle exerce une grande influence sur la proportion d'hydrogène qui peut être éliminée. En effet, le chlore, agissant à froid et avec le concours de la lumière diffuse, enlève rarement la totalité de l'hydrogène contenu dans une substance. En général son action se borne à séparer 1, 2, 3 équivalents d'hydrogène et à prendre leur place; puis l'action s'arrête. L'intervention de la chaleur permet d'aller un peu plus loin. Mais pour atteindre le terme extrême de la substitution, c'est-à-dire pour remplacer tout l'hydrogène par du chlore, il est presque toujours nécessaire de faire intervenir la lumière solaire directe, la plus intense possible, et souvent d'en faire concourir les effets avec ceux de la chaleur.

3. Parmi les circonstances de nature diverse qui peuvent influer sur l'action du chlore, il en est une qui mérite une attention spéciale, c'est l'efficacité de cet élément vis-à-vis de certains mélanges dont les composants, pris isolément, ne seraient pas attaqués par lui. Par exemple, le chlore sec n'agit ni sur le gaz oléfiant sec, ni sur l'acide sulfureux sec; mais si le gaz oléfiant est mélangé avec l'oxyde de carbone ou avec l'acide sulfureux, le chlore s'unit aux deux gaz simultanément. En même temps que le chlorure d'éthylène, $C^4H^4Cl^2$, prend naissance, l'oxyde de carbone devient du gaz chloroxycarbonique, $C^2O^2Cl^2$, et l'acide sulfureux devient de l'oxychlorure sulfurique, SO^2Cl.

Ces curieux effets peuvent s'expliquer de deux manières. Ou bien il se produit un phénomène d'entraînement : l'un des deux corps mélangés commence à s'attaquer et détermine dans l'autre corps la propagation de l'action chimique. Ou bien le mélange des deux corps possède une aptitude à entrer en combinaison que chacun d'eux ne présenterait pas à l'état isolé. C'est ainsi que dans un autre ordre de phénomènes, le courant voltaïque traverse et décompose aisément un mélange d'acide sulfurique et d'eau, tandis qu'il n'agit que très-difficilement sur l'eau pure et sur l'acide sulfurique pur, traités séparément.

4. Au lieu de faire agir le chlore libre, on peut recourir au chlore naissant. A cette fin, le procédé le plus simple consiste à dissoudre la substance que l'on veut chlorurer dans l'acide chlorhydrique, pris sous un degré de concentration convenable, et à faire passer au sein du mélange un courant voltaïque (1). L'hydracide électrolysé tend à fournir du chlore au pôle positif, et ce chlore naissant s'unit avec la matière organique qu'il y rencontre :

$$\underset{\text{Acétone.}}{C^6H^6O^2} + Cl - H = \underset{\text{Acétone monochloré.}}{C^6H^5ClO^2}$$

Cette méthode est très-régulière; mais elle n'est pas toujours efficace, même dans le cas où la matière organique est soluble dans l'acide chlorhydrique.

(1) Riche, *Comptes rendus*, t. XLIX, p. 176; 1859.

On peut aussi produire le chlore naissant par des méthodes chimiques, par exemple en faisant réagir sur le corps que l'on veut transformer, soit un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide chlorhydrique, soit un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique, soit un hypochlorite alcalin, soit un chlorure d'iode, ou bien encore en ayant recours à l'eau régale. Ce sont des agents de chloruration beaucoup plus puissants que le chlore libre; mais par là même ils exercent souvent une réaction destructrice plus profonde. Ce n'est pas tout : comme ils résultent en général de l'action de corps oxydants sur l'acide chlorhydrique, ils tendent en même temps à chlorurer et à oxyder la matière organique, et dès lors à brûler, non-seulement son hydrogène, mais aussi une portion de son carbone.

C'est ainsi que l'amidon, $C^{12}H^{10}O^{10}$, la gomme, les glucoses, $C^{12}H^{12}O^{12}$, et jusqu'à l'alcool, $C^4H^6O^2$, traités par un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide chlorhydrique, engendrent du chloral .... $C^4HCl^3O^2$;
l'alcool, $C^4H^6O^2$, l'acétone, $C^6H^6O^2$, les acétates, $C^4H^3MO^4$, l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$, l'essence de térébenthine même, $C^{20}H^{16}$, traités par l'hypochlorite de chaux, produisent du chloroforme .... C^2HCl^3;
les acides quinique, citrique, salicylique, gallique, le pyrogallol, le quinon, l'indigo, la tyrosine, l'albumine, soumis à une action analogue, c'est-à-dire à celle du chlore en présence d'un alcali, donnent naissance à l'acétone quintichloré (1)................................... $C^6HCl^5O^2$;
l'indigo, $C^{16}H^5AzO^2$, l'aldéhyde salicylique, $C^{14}H^6O^4$, etc., traités par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, fournissent du quinon perchloré .... $C^{12}Cl^4O^4$;
la naphtaline, $C^{20}H^8$, oxydée par l'eau régale, développe du formène binitrobichloré................ $C^2Cl^2(AzO^4)^2$, etc.

Ces produits d'une oxydation et d'une chloruration simultanées, communs à un grand nombre de substances, établissent un lien général entre les corps dont ils dérivent; et ce lien est d'autant plus étroit, que les produits oxychlorurés ont un équi-

(1) STADELER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXI, p. 293; 1859.

valent plus élevé et une formule plus voisine de celle de leurs générateurs.

5. Les perchlorures minéraux peu stables, par exemple ceux de phosphore, d'arsenic, d'antimoine, peuvent fournir du chlore aux matières organiques, non-seulement en remplacement de l'oxygène, comme il a été dit ailleurs (p. 395), mais même en remplacement de l'hydrogène. Ce chlore résulte d'une réaction qui ramène le perchlorure à l'état de protochlorure :

$$PCl^5 - Cl^2 = PCl^3.$$

Toutefois ce sont là des agents peu efficaces, exceptionnels et propres d'ailleurs à développer des actions secondaires plus ou moins compliquées.

§ 6.

L'action du brome sur les matières organiques est analogue à celle du chlore, quoiqu'un peu moins énergique ; elle répond précisément aux mêmes types généraux de réactions et de formules. La plupart de ces types ont été signalés d'ailleurs à l'occasion de la fixation de l'acide bromhydrique (p. 397). Il faut y joindre ceux des composés chlorobromés, formés suivant les mêmes formules et d'après des réactions analogues qu'il est facile d'imaginer.

Souvent, le brome fournit des résultats plus nets que le chlore et qui s'arrêtent à des termes mieux définis. De plus, les composés qui résultent de l'action du brome sont d'ordinaire plus faciles à décomposer par la chaleur et par les réactifs. Ils se prêtent mieux, par exemple, à la formation des alcools. Mais souvent on voit intervenir ici des réactions secondaires ; car la chaleur dédouble la plupart des substances bromurées, avec formation d'hydracide, de brome libre et de matières humoïdes, surtout si la température dépasse 200 à 250 degrés. Il en est de même de l'action des alcalis sur les composés perbromurés ; car le plus ordinairement cette action donne lieu à des réactions compliquées.

Jusqu'ici l'on n'a point dépassé la fixation de 4 équivalents de brome sur une matière organique.

§ 7.

1. L'action de l'iode sur les matières organiques est beaucoup moins énergique que celles du chlore et du brome. Souvent l'iode n'agit point; dans d'autres cas, il produit une réaction brusque, comme on l'observe avec l'essence de térébenthine; il peut même carboniser la matière organique, avec production d'acide iodhydrique.

Cependant l'iode peut s'unir directement avec divers carbures d'hydrogène :

$$C^4H^4 + I^2 = C^4H^4I^2.$$

Ethylène. — Iodure d'éthylène.

$$C^6H^5 + I^2 = C^6H^5I^2.$$

Allyle. — Iodure d'allyle.

Le plus ordinairement la fixation de l'iode s'effectue par voie indirecte.

2. Les composés iodurés sont analogues aux composés chlorurés par les types généraux de leurs formules, à cela près que l'on ne fixe guère, conformément à ces types, plus de 2 ou 3 équivalents d'iode sur un principe défini. Il faut y joindre les composés chloroiodurés, bromoiodurés et chlorobromoiodurés, tous dérivés des mêmes types généraux.

3. Quelques composés iodurés appartiennent à des catégories toutes différentes et qui n'ont point d'analogues parmi les dérivés chlorés. C'est ainsi que l'iode se combine avec un grand nombre d'alcalis organiques, en donnant naissance à des composés du même ordre que l'iodure de potassium ioduré.

La cinchonine par exemple fixe 1 équivalent d'iode, la strychnine en fixe 1 $\frac{1}{2}$, la quinine 2, la nicotine et la codéine 6, la papavérine 10; bien plus, l'iodonicotine, l'iodoquinine, etc., peuvent se comporter comme des alcalis véritables et former des sels définis avec les acides.

Ce qu'il y a de plus remarquable, c'est que les composés iodurés ainsi obtenus, traités par les bases minérales, éliminent l'iode, comme s'il était libre, et régénèrent les alcalis organiques primitifs.

Les dérivés iodurés dont il s'agit maintenant peuvent même être obtenus avec des composés exempts d'azote ; l'aldéhyde cinnamique, par exemple, s'unit à l'iode et à l'iodure de potassium simultanément, en produisant un composé défini.

Ce sont là des faits particuliers qu'il est intéressant de citer, pour ne pas fausser les idées par une simplicité d'exposition contraire à la nature des choses ; mais ils ne donnent lieu jusqu'ici à aucune application essentielle.

4. Les composés iodurés formés conformément aux types généraux sont peu stables et se prêtent par là même à une multitude de réactions. On a vu, en effet, comment les éthers iodhydriques sont devenus des instruments précieux pour obtenir les alcalis alcooliques, les radicaux métalliques composés et divers carbures d'hydrogène. Cette instabilité s'oppose en général à ce qu'on les porte à une température trop élevée ; car dans ces conditions ils seraient susceptibles d'éprouver une destruction compliquée, avec formation d'iode libre, d'acide iodhydrique et de matières charbonneuses.

SECTION VII.

RÉDUCTION.

---

§ 1.

Les phénomènes de réduction sont essentiellement propres à servir d'auxiliaires dans les recherches synthétiques, car ils remontent cette échelle de combustion que les réactifs ordinaires tendent sans cesse à descendre.

Pour montrer toute l'étendue de leurs applications en chimie organique, il suffira de rappeler qu'elles permettent de former,

avec un acide à 4 équivalents d'oxygène...... $C^{2n}H^{2n}O^4$
un aldéhyde.............................. $C^{2n}H^{2n}O^2$
un alcool................................ $C^{2n}H^{2n+2}O^2$
un carbure............................... $C^{2n}H^{2n}$

tous corps renfermant le même nombre d'équivalents de carbone.

Elles conduisent à changer la glycérine.......... $C^6H^8O^6$
en propionène.................................. C^6H^8
en propylène................................... C^6H^6
en alcool propylique........................... $C^6H^8O^2$
en alcool allylique............................ $C^6H^6O^2$
en propylglycol................................ $C^6H^8O^4$
Les mêmes méthodes vont jusqu'à reproduire
l'alcool....................................... $C^4H^6O^2$
avec l'acide oxalique.......................... $C^4H^2O^8$
En un mot on peut éliminer successivement, 2, 4, 6 et jusqu'à 8 équivalents d'oxygène dans un composé, et fixer à la place 2, 4, etc., équivalents d'hydrogène. Si l'on y joint les méthodes qui permettent de passer d'un corps compris dans une série à un corps compris dans une série correspondante, mais plus carbonée (t. I, p. 55, 142, 303, 313), on reconnaîtra que la synthèse des composés homologues se trouve maintenant réalisée d'une manière générale par voie de réduction et suivant la même échelle qui conduisait naguère à leur destruction analytique par voie d'oxydation.

Ce qui augmente l'intérêt de semblables résultats, c'est leur analogie avec les métamorphoses qui se produisent dans les végétaux et en vertu desquels les feuilles absorbent de l'acide carbonique, et exhalent de l'oxygène, en retenant le carbone.

§ 2.

1. Jusqu'ici l'on ne connaît aucune méthode capable de produire à froid un semblable dégagement d'oxygène libre aux dépens d'une matière organique oxygénée; mais on réussit dans un grand nombre de cas, tantôt à enlever à un composé organique tout ou partie de l'oxygène qu'il renferme, en engageant cet oxygène dans des combinaisons convenables, tantôt à fixer sur le corps organique une certaine proportion d'hydrogène. Ce sont là d'ailleurs, au fond, deux faces d'une même question; car il suffit d'ajouter ou de retrancher à un composé déterminé les éléments de l'eau, c'est-à-dire ceux d'un corps complétement oxydé, pour ramener l'un à l'autre les deux problèmes qui précèdent.

Les phénomènes de réduction comprennent également l'é-

limination du chlore, du brome, de l'iode fixés sur les posés organiques.

2. Les types généraux des formules qui expriment c verses métamorphoses sont réciproques avec ceux qui dent à l'oxydation et à la chloruration ; ils ont été pour la exposés dans le tome I[er], ainsi que les méthodes de réd applicables aux cas les plus importants. Aussi suffira résumer ici très-brièvement les dernières. Mais, avant d' dans ce détail, signalons d'abord certains caractères esse relativement aux fonctions chimiques comparées des oxygénés et des corps produits par leur réduction.

3. Quand cette réduction s'accomplit, la fonction chi des composés nouveaux tend en général à prendre un tère électropositif de plus en plus prononcé : par ex on passe d'un acide bibasique à un acide monobasique dernier, à un aldéhyde ; d'un aldéhyde, à un alcool, etc on ne connaît aucun cas dans lequel la fonction chi tende à devenir plus électronégative à la suite d'une réd ceci n'a point lieu, même dans le cas où il existe un co moins oxygéné ou plus hydrogéné que celui que l'on ré cependant plus électronégatif.

Jusqu'ici aucun alcool renfermant 6 équivalents d'ox ne fournit un acide, en perdant 2 équivalents d'oxy aucun alcool renfermant 4 équivalents d'oxygène n'eng un aldéhyde en perdant 2 équivalents d'oxygène.

L'alcool benzylique, $C^{14}H^8O^2$, ne se transforme pas tage en aldéhyde œnanthylique, $C^{14}H^{14}O^2$, en fixant 6 valents d'hydrogène ; et la saligénine, $C^{14}H^8O^4$, ne d point de l'acide œnanthylique, $C^{14}H^{14}O^4$, en vertu d'une blable hydrogénation.

A la vérité, on peut passer assez souvent d'un acide basique à un autre acide monobasique moins oxygéné ; on même, dans un seul cas à la vérité, passer d'un alcool, voir l'alcool allylique . . . . C à un autre alcool plus hydrogéné, à savoir l'alcool liquе . . . . C par l'intermédiaire du propylène, carbure commun aux séries qui dérivent de ces alcools. La découverte de mé générales capables de réaliser de semblables métamorp

présenterait un grand intérêt; car elle permettrait de transformer à volonté les uns dans les autres la plupart des composés qui renferment le même nombre d'équivalents de carbone.

§ 3.

1. La réduction d'un composé oxygéné peut s'opérer de deux manières fort différentes :

1°. On élimine de l'oxygène ou l'on ajoute de l'hydrogène, sans toucher au carbone : le corps générateur et le composé résultant renferment à la fois le même poids et le même nombre d'équivalents de cet élément;

2°. La réduction s'exécute avec formation d'un composé qui renferme un nombre d'équivalents de carbone moins élevé que le nombre contenu dans son générateur.

Examinons d'abord le premier cas; c'est le plus intéressant. L'élimination partielle ou totale de l'oxygène d'un composé organique peut être réalisée par voie directe ou par voie indirecte.

Opère-t-on par voie directe, on a recours à l'action de l'hydrogène libre ou de l'hydrogène naissant. On peut encore employer des corps hydrogénés, tels que certains hydracides peu stables; ou des corps suroxydables agissant avec le concours de l'eau.

Par voie indirecte, le principal procédé consiste à remplacer d'abord dans le composé organique l'oxygène par du chlore, puis le chlore par de l'hydrogène; ce dernier problème rentre dans l'un de ceux qui seront traités plus loin.

2. *Hydrogène libre.* — L'hydrogène libre agit seulement à la température du rouge; c'est ainsi par exemple qu'il transforme l'acide carbonique en oxyde de carbone :

$$CO^2 + H = CO + HO.$$

Mais cette condition de température est si extrême, qu'elle limite l'emploi de l'hydrogène libre à des cas tout à fait exceptionnels et relatifs à des composés très-stables.

3. *Hydrogène naissant.* — L'hydrogène naissant peut être produit par la pile ou par des méthodes purement chimiques. L'hydrogène électrolytique n'a guère été employé pour désoxyder les matières organiques : il est probable que ses

effets seraient analogues à ceux qui résultent de l'us l'hydrogène naissant produit par voie chimique, et pe même plus réguliers.

Quant à cette dernière méthode, elle se réalise d'or en développant l'hydrogène au moyen d'un acide et d'un tel que le zinc ou le fer. On opère au sein d'une d tion renfermant la matière que l'on veut désoxyder. C'e que l'on peut réduire à froid les composés nitrés, fixer e sur eux de l'hydrogène et les métamorphoser en alcalis

$$C^{12}H^5AzO^4 + H^6 = C^{12}H^7Az + 4HO.$$

Benzine nitrée. Phénolammine.

De même l'indigo bleu.................... $C^{16}H^5$
peut fixer à froid de l'hydrogène et devenir de
l'indigo blanc.............................. $C^{16}H^6$
le quinon.................................. $C^{12}H^4$
se changer en hydroquinon.................. $C^{12}H^6$
etc., etc.

Mais ce sont là des cas exceptionnels, quoiqu'ils soier être moins rares dans l'étude des composés à équivaler qu'on ne l'a supposé jusqu'à présent.

Les réductions s'opèrent mieux si l'on attaque le m un acide faible, que si l'on a recours à un acide pı Dans le dernier cas, l'action s'exerce surtout entre et le métal; tandis que dans le premier, le composé o tend à y concourir; ce qui rapproche le résultat de ce l'on obtient en général par le jeu simultané de plusieı nités s'appuyant les unes sur les autres.

Il peut être avantageux de produire l'hydrogène n par l'action d'un alcali, surtout si l'on opère sur un co engagé dans une combinaison destructible par un aci atteint le but en faisant agir le zinc sur l'eau en présen alcali, tel que la potasse ou l'ammoniaque. C'est par c cédé qu'on transforme l'acétylène en éthylène (1) :

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4.$$

Acetylène. Ethylène.

(1) BERTHELOT, expériences inédites.

a explique encore par l'action de l'hydrogène naissant e des réductions les plus profondes que l'on puisse citer, s où l'on transforme les acides $C^{2n}H^{2p}O^4$, en aldéhydes espondants, $C^{2n}H^{2p}O^2$, par suite de la distillation des sels es acides en présence d'un formiate. Le dernier devient un onate et fournit de l'hydrogène naissant :

$$\underset{\text{Formiate.}}{C^2HKO^4} + \underset{\text{Hydrate alcalin.}}{KO, HO} = \underset{\text{Hydrogène}}{H^2} + \underset{\text{Carbonate.}}{C^2O^4, 2KO}.$$

$$\underset{\text{Formiate.}}{C^2HKO^4} + \underset{\text{Acétate.}}{C^4H^3KO^4} = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + \underset{\text{Carbonate.}}{C^2O^4, 2KO}.$$

. *Hydracides peu stables.* Dans diverses circonstances, les racides peu stables, tels que l'acide sulfhydrique et l'acide hydrique peuvent agir à la façon de l'hydrogène naissant, mettant à nu le soufre ou l'iode qu'ils renferment. C'est si, par exemple, que l'acide sulfhydrique opère la transmation des composés nitrés en alcalis :

$$\underset{\text{Benzine nitrée.}}{C^{12}H^5AzO^4} + 6HS = \underset{\text{Phénolammine.}}{C^{12}H^7Az} + 4HO + 6S,$$

le de l'indigo bleu en indigo blanc, etc.

Quant à l'acide iodhydrique, on l'emploie à l'état libre ou à tat naissant. Libre, il peut donner lieu à des effets de réducn très-remarquables; il transforme, par exemple, l'acide ctique en acide propionique, avec dépôt d'iode et formation eau (1) :

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{C^6H^6O^6} + 2HI = \underset{\text{Acide propionique.}}{C^6H^6O^4} + 2HO + I^2.$$

A l'état naissant, il donne lieu à des réductions plus faciles core. Ce point a déjà été établi (2) en faisant réagir sur la ycérine l'iodure de phosphore, c'est-à-dire une substance pable de fournir de l'acide iodhydrique sous l'influence de au. L'action s'opère régulièrement avec le triiodure de osphore, PI^3, lequel répond à l'acide phosphoreux, PO^3. Le iodure, PI^2, est plus efficace encore, parce que sa réaction r l'eau tend à former, non-seulement de l'acide iodhydrique,

(1) LAUTEMANN, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIII, p. 217; 1860.

(2) BERTHELOT et DE LUCA, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, 257; 1855.

mais aussi de l'hydrogène phosphoré : car cet iodure, P
répond pas à l'acide phosphoreux, PO^3, par sa compo
Sous l'influence de ces agents, la glycérine........ C
peut être réduite et métamorphosée, soit en pro-
pylène.. C

$$C^6H^8O^6 - H^2O^2 - O^4 = C^6H^6,$$
Glycérine. Propylène.

soit en éther allyliodhydrique.................... C
corps équivalent à l'alcool allylique........... C

$$C^6H^8O^6 - H^2O^2 - O^2 = C^6H^6O^2.$$
Glycérine. Alcool allylique.

5. *Corps suroxydables.* — Leur emploi exige en géné concours des éléments de l'eau et repose sur le jeu de nités complexes. Citons comme exemple ce qui arrive qu'on opère des réductions à l'aide de l'acide sulfure d'un autre acide suroxydable. L'acide sulfureux prend l gène de la matière organique et se change en acide rique; par suite, celle-ci se trouve réduite. Souvent les éléments de l'eau viennent concourir au résultat, en nissant de l'hydrogène à la matière organique et de l'ox à l'acide sulfureux. C'est en vertu de réactions de cette n que le dernier acide transforme les composés nitrés en al tout comme pourrait le faire l'hydrogène naissant :

$$C^{20}H^7AzO^4 + 3S^2O^4 + H^2O^2 = C^{20}H^9Az + 3S^2($$
Naphtaline nitrée. Acide sulfureux. Naphtalammine. Acide sul

L'acide sulfurique ainsi développé s'unit à l'état naissant l'alcali; de telle façon que le produit direct de la réaction co tue un acide amidosulfurique.

Les sels de protoxyde de fer, d'étain, etc., fonction également comme des agents réducteurs, en vertu d'un m nisme analogue.

L'acide cyanhydrique exerce quelquefois une action ré trice, en s'oxydant par suite de la métamorphose en acide bonique de l'oxyde de carbone auquel l'acide cyanhydr est équivalent :

$$C^2AzH + H^2O^2 = C^2O^2 + AzH^3.$$
$$C^2AzH + H^2O^2 + O^2 = C^2O^4 + AzH^3.$$

...pelons enfin les réductions opérées par les matières ...aniques oxydables, par exemple celle de l'indigo sous l'in...nce de la glucose, agissant en présence des alcalis; celle l'essence de térébenthine oxygénée, par le sulfate d'in...go, etc.

Les réductions de ce genre offrent un grand intérêt en raison e leur analogie avec celles qui s'effectuent au sein des tissus organisés.

§ 4.

Pour obtenir des phénomènes de réduction, on fait parfois intervenir des réactions compliquées, telles que celles qui se développent sous l'influence de la chaleur seule, ou avec le concours des alcalis. Dans ces réactions, le corps se partage le plus souvent en plusieurs portions de composition très-différente : les unes sont plus oxygénées, les autres moins oxygénées que la substance primitive. Deux cas principaux se présentent ici.

1°. Les composés nouveaux formés par réduction peuvent renfermer encore la même proportion de carbone et d'hydrogène que les composés primitifs. Ainsi, par exemple, certains aldéhydes, chauffés à 100 degrés ou même à 180 degrés, avec une solution alcoolique de potasse, fournissent l'alcool correspondant, en même temps que l'acide plus oxygéné :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque}}{2C^{14}H^{6}O^{2}} + KO, HO = \underset{\text{Alcool benzylique}}{C^{14}H^{8}O^{2}} + \underset{\text{Benzoate.}}{C^{14}H^{5}KO^{4}}.$$

C'est en vertu d'une réaction analogue, mais plus compliquée, que la distillation des sels des acides $C^{2n}H^{2n}O^{4}$, forme, à côté des carbonates, divers produits moins oxygénés, et entre autres, des composés isomériques avec les aldéhydes $C^{2n}H^{2n}O^{2}$, et des carbures $C^{2n}H^{2n}$.

2°. Dans la plupart des cas, les corps organiques, décomposés par la chaleur seule ou aidée du concours d'un alcali, se séparent en deux portions, toutes deux moins carbonées que le corps primitif. L'une est plus oxydée, tandis que l'autre, moins oxydée, peut être envisagée comme résultant d'un phénomène de réduction.

valent plus élevé et une formule plus voisine de celle de leurs générateurs.

5. Les perchlorures minéraux peu stables, par exemple ceux de phosphore, d'arsenic, d'antimoine, peuvent fournir du chlore aux matières organiques, non-seulement en remplacement de l'oxygène, comme il a été dit ailleurs (p. 395), mais même en remplacement de l'hydrogène. Ce chlore résulte d'une réaction qui ramène le perchlorure à l'état de protochlorure :

$$PCl^5 - Cl^2 = PCl^3.$$

Toutefois ce sont là des agents peu efficaces, exceptionnels et propres d'ailleurs à développer des actions secondaires plus ou moins compliquées.

§ 6.

L'action du brome sur les matières organiques est analogue à celle du chlore, quoiqu'un peu moins énergique; elle répond précisément aux mêmes types généraux de réactions et de formules. La plupart de ces types ont été signalés d'ailleurs à l'occasion de la fixation de l'acide bromhydrique (p. 397). Il faut y joindre ceux des composés chlorobromés, formés suivant les mêmes formules et d'après des réactions analogues qu'il est facile d'imaginer.

Souvent, le brome fournit des résultats plus nets que le chlore et qui s'arrêtent à des termes mieux définis. De plus, les composés qui résultent de l'action du brome sont d'ordinaire plus faciles à décomposer par la chaleur et par les réactifs. Ils se prêtent mieux, par exemple, à la formation des alcools. Mais souvent on voit intervenir ici des réactions secondaires: car la chaleur dédouble la plupart des substances bromurées, avec formation d'hydracide, de brome libre et de matières humoïdes, surtout si la température dépasse 200 à 250 degrés. Il en est de même de l'action des alcalis sur les composés perbromurés; car le plus ordinairement cette action donne lieu à des réactions compliquées.

Jusqu'ici l'on n'a point dépassé la fixation de 4 équivalents de brome sur une matière organique.

§ 7.

L'action de l'iode sur les matières organiques est beaup moins énergique que celles du chlore et du brome. Sout l'iode n'agit point; dans d'autres cas, il produit une tion brusque, comme on l'observe avec l'essence de téréthine; il peut même carboniser la matière organique, avec luction d'acide iodhydrique.

ependant l'iode peut s'unir directement avec divers cares d'hydrogène :

$$C^4H^4 + I^2 = C^4H^4I^2.$$

Ethylène. Iodure d'éthylène.

$$C^6H^5 + I^2 = C^6H^5I^2.$$

Allyle. Iodure d'allyle

e plus ordinairement la fixation de l'iode s'effectue par indirecte.

Les composés iodurés sont analogues aux composés chlos par les types généraux de leurs formules, à cela près l'on ne fixe guère, conformément à ces types, plus de 2 équivalents d'iode sur un principe défini. Il faut y joindre composés chloroiodurés, bromoiodurés et chlorobromoioés, tous dérivés des mêmes types généraux.

Quelques composés iodurés appartiennent à des catées toutes différentes et qui n'ont point d'analogues parmi dérivés chlorés. C'est ainsi que l'iode se combine avec un d nombre d'alcalis organiques, en donnant naissance à des posés du même ordre que l'iodure de potassium ioduré.

a cinchonine par exemple fixe 1 équivalent d'iode, la stryine en fixe 1 $\frac{1}{2}$, la quinine 2, la nicotine et la codéine 6, la vérine 10; bien plus, l'iodonicotine, l'iodoquinine, etc., vent se comporter comme des alcalis véritables et former sels définis avec les acides.

e qu'il y a de plus remarquable, c'est que les composés irés ainsi obtenus, traités par les bases minérales, élient l'iode, comme s'il était libre, et régénèrent les alcalis miques primitifs.

Les dérivés iodurés dont il s'agit maintenant peuvent même être obtenus avec des composés exempts d'azote; l'aldéhyde cinnamique, par exemple, s'unit à l'iode et à l'iodure de potassium simultanément, en produisant un composé défini.

Ce sont là des faits particuliers qu'il est intéressant de citer, pour ne pas fausser les idées par une simplicité d'exposition contraire à la nature des choses; mais ils ne donnent lieu jusqu'ici à aucune application essentielle.

4. Les composés iodurés formés conformément aux types généraux sont peu stables et se prêtent par là même à une multitude de réactions. On a vu, en effet, comment les éthers iodhydriques sont devenus des instruments précieux pour obtenir les alcalis alcooliques, les radicaux métalliques composés et divers carbures d'hydrogène. Cette instabilité s'oppose en général à ce qu'on les porte à une température trop élevée; car dans ces conditions ils seraient susceptibles d'éprouver une destruction compliquée, avec formation d'iode libre, d'acide iodhydrique et de matières charbonneuses.

SECTION VII.

RÉDUCTION.

---

§ 1.

Les phénomènes de réduction sont essentiellement propres à servir d'auxiliaires dans les recherches synthétiques, car ils remontent cette échelle de combustion que les réactifs ordinaires tendent sans cesse à descendre.

Pour montrer toute l'étendue de leurs applications en chimie organique, il suffira de rappeler qu'elles permettent de former,

avec un acide à 4 équivalents d'oxygène...... $C^{2n}H^{2n}O^4$
un aldéhyde.......................... $C^{2n}H^{2n}O^2$
un alcool............................ $C^{2n}H^{2n+2}O^2$
un carbure........................... $C^{2n}H^{2n}$

tous corps renfermant le même nombre d'équivalents de carbone.

Elles conduisent à changer la glycérine........ ...	$C^6H^8O^6$
propionène......	C^6H^8
propylène............................	C^6H^6
alcool propylique	$C^6H^8O^2$
alcool allylique	$C^6H^6O^2$
propylglycol.......................	$C^6H^8O^4$
Les mêmes méthodes vont jusqu'à reproduire	
alcool.......	$C^4H^6O^2$
de l'acide oxalique	$C^4H^2O^8$

En un mot on peut éliminer successivement, 2, 4, 6 et jusqu'à équivalents d'oxygène dans un composé, et fixer à la place 4, etc., équivalents d'hydrogène. Si l'on y joint les méthodes qui permettent de passer d'un corps compris dans une série à un corps compris dans une série correspondante, mais plus carbonée (t. I, p. 55, 142, 303, 313), on reconnaîtra que la synthèse des composés homologues se trouve maintenant réalisée d'une manière générale par voie de réduction et suivant la même échelle qui conduisait naguère à leur destruction analytique par voie d'oxydation.

Ce qui augmente l'intérêt de semblables résultats, c'est leur analogie avec les métamorphoses qui se produisent dans les végétaux et en vertu desquels les feuilles absorbent de l'acide carbonique, et exhalent de l'oxygène, en retenant le carbone.

§ 2.

1. Jusqu'ici l'on ne connaît aucune méthode capable de produire à froid un semblable dégagement d'oxygène libre aux dépens d'une matière organique oxygénée; mais on réussit dans un grand nombre de cas, tantôt à enlever à un composé organique tout ou partie de l'oxygène qu'il renferme, en engageant cet oxygène dans des combinaisons convenables, tantôt à fixer sur le corps organique une certaine proportion d'hydrogène. Ce sont là d'ailleurs, au fond, deux faces d'une même question; car il suffit d'ajouter ou de retrancher à un composé déterminé les éléments de l'eau, c'est-à-dire ceux d'un corps complétement oxydé, pour ramener l'un à l'autre les deux problèmes qui précèdent.

Les phénomènes de réduction comprennent également l'é-

limination du chlore, du brome, de l'iode fixés sur les composés organiques.

2. Les types généraux des formules qui expriment ces diverses métamorphoses sont réciproques avec ceux qui répondent à l'oxydation et à la chloruration ; ils ont été pour la plupart exposés dans le tome Ier, ainsi que les méthodes de réduction applicables aux cas les plus importants. Aussi suffira-t-il de résumer ici très-brièvement les dernières. Mais, avant d'entrer dans ce détail, signalons d'abord certains caractères essentiels, relativement aux fonctions chimiques comparées des corps oxygénés et des corps produits par leur réduction.

3. Quand cette réduction s'accomplit, la fonction chimique des composés nouveaux tend en général à prendre un caractère électropositif de plus en plus prononcé : par exemple, on passe d'un acide bibasique à un acide monobasique ; de ce dernier, à un aldéhyde ; d'un aldéhyde, à un alcool, etc. Mais on ne connaît aucun cas dans lequel la fonction chimique tende à devenir plus électronégative à la suite d'une réduction ; ceci n'a point lieu, même dans le cas où il existe un composé moins oxygéné ou plus hydrogéné que celui que l'on réduit et cependant plus électronégatif.

Jusqu'ici aucun alcool renfermant 6 équivalents d'oxygène ne fournit un acide, en perdant 2 équivalents d'oxygène ; aucun alcool renfermant 4 équivalents d'oxygène n'engendre un aldéhyde en perdant 2 équivalents d'oxygène.

L'alcool benzylique, $C^{14}H^8O^2$, ne se transforme pas davantage en aldéhyde œnanthylique, $C^{14}H^{14}O^2$, en fixant 6 équivalents d'hydrogène ; et la saligénine, $C^{14}H^8O^4$, ne devient point de l'acide œnanthylique, $C^{14}H^{14}O^4$, en vertu d'une semblable hydrogénation.

A la vérité, on peut passer assez souvent d'un acide monobasique à un autre acide monobasique moins oxygéné ; on peut même, dans un seul cas à la vérité, passer d'un alcool, à savoir l'alcool allylique. . . . . $C^6H^6O^2$
à un autre alcool plus hydrogéné, à savoir l'alcool propylique. . . . . $C^6H^8O^2$
par l'intermédiaire du propylène, carbure commun aux deux séries qui dérivent de ces alcools. La découverte de méthodes générales capables de réaliser de semblables métamorphoses

présenterait un grand intérêt; car elle permettrait de transformer à volonté les uns dans les autres la plupart des composés qui renferment le même nombre d'équivalents de carbone.

§ 3.

1. La réduction d'un composé oxygéné peut s'opérer de deux manières fort différentes :

1°. On élimine de l'oxygène ou l'on ajoute de l'hydrogène, sans toucher au carbone : le corps générateur et le composé résultant renferment à la fois le même poids et le même nombre d'équivalents de cet élément;

2°. La réduction s'exécute avec formation d'un composé qui renferme un nombre d'équivalents de carbone moins élevé que le nombre contenu dans son générateur.

Examinons d'abord le premier cas; c'est le plus intéressant. L'élimination partielle ou totale de l'oxygène d'un composé organique peut être réalisée par voie directe ou par voie indirecte.

Opère-t-on par voie directe, on a recours à l'action de l'hydrogène libre ou de l'hydrogène naissant. On peut encore employer des corps hydrogénés, tels que certains hydracides peu stables; ou des corps suroxydables agissant avec le concours de l'eau.

Par voie indirecte, le principal procédé consiste à remplacer d'abord dans le composé organique l'oxygène par du chlore, puis le chlore par de l'hydrogène; ce dernier problème rentre dans l'un de ceux qui seront traités plus loin.

2. *Hydrogène libre.* — L'hydrogène libre agit seulement à la température du rouge; c'est ainsi par exemple qu'il transforme l'acide carbonique en oxyde de carbone :

$$CO^2 + H = CO + HO.$$

Mais cette condition de température est si extrême, qu'elle limite l'emploi de l'hydrogène libre à des cas tout à fait exceptionnels et relatifs à des composés très-stables.

3. *Hydrogène naissant.* — L'hydrogène naissant peut être produit par la pile ou par des méthodes purement chimiques. L'hydrogène électrolytique n'a guère été employé pour désoxyder les matières organiques : il est probable que ses

effets seraient analogues à ceux qui résultent de l'usage de l'hydrogène naissant produit par voie chimique, et peut-être même plus réguliers.

Quant à cette dernière méthode, elle se réalise d'ordinaire en développant l'hydrogène au moyen d'un acide et d'un métal, tel que le zinc ou le fer. On opère au sein d'une dissolution renfermant la matière que l'on veut désoxyder. C'est ainsi que l'on peut réduire à froid les composés nitrés, fixer en outre sur eux de l'hydrogène et les métamorphoser en alcalis :

$$\underset{\text{Benzine nitrée.}}{C^{12}H^{5}AzO^{4}} + H^{6} = \underset{\text{Phénolammine.}}{C^{12}H^{7}Az} + 4HO.$$

De même l'indigo bleu.................... $C^{16}H^{5}AzO^{2}$
peut fixer à froid de l'hydrogène et devenir de
l'indigo blanc.... .... $C^{16}H^{6}AzO^{2}$
le quinon..... .... $C^{12}H^{4}O^{4}$
se changer en hydroquinon................. $C^{12}H^{6}O^{4}$
etc., etc.

Mais ce sont là des cas exceptionnels, quoiqu'ils soient peut-être moins rares dans l'étude des composés à équivalent élevé qu'on ne l'a supposé jusqu'à présent.

Les réductions s'opèrent mieux si l'on attaque le métal par un acide faible, que si l'on a recours à un acide puissant. Dans le dernier cas, l'action s'exerce surtout entre l'acide et le métal; tandis que dans le premier, le composé oxygéné tend à y concourir; ce qui rapproche le résultat de ceux que l'on obtient en général par le jeu simultané de plusieurs affinités s'appuyant les unes sur les autres.

Il peut être avantageux de produire l'hydrogène naissant par l'action d'un alcali, surtout si l'on opère sur un composé engagé dans une combinaison destructible par un acide. On atteint le but en faisant agir le zinc sur l'eau en présence d'un alcali, tel que la potasse ou l'ammoniaque. C'est par ce procédé qu'on transforme l'acétylène en éthylène (1) :

$$\underset{\text{Acétylène.}}{C^{4}H^{2}} + H^{2} = \underset{\text{Éthylène}}{C^{4}H^{4}}.$$

(1) BERTHELOT, expériences inédites.

On explique encore par l'action de l'hydrogène naissant l'une des réductions les plus profondes que l'on puisse citer, celle où l'on transforme les acides $C^{2n}H^{2p}O^4$, en aldéhydes correspondants, $C^{2n}H^{2p}O^2$, par suite de la distillation des sels de ces acides en présence d'un formiate. Le dernier devient un carbonate et fournit de l'hydrogène naissant :

$$\underset{\text{Formiate.}}{C^2HKO^4} + \underset{\text{Hydrate alcalin.}}{KO, HO} = \underset{\text{Hydrogène}}{H^2} + \underset{\text{Carbonate.}}{C^2O^4, 2KO.}$$

$$\underset{\text{Formiate.}}{C^2HKO^4} + \underset{\text{Acétate.}}{C^4H^3KO^4} = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + \underset{\text{Carbonate.}}{C^2O^4, 2KO.}$$

4. *Hydracides peu stables.* Dans diverses circonstances, les hydracides peu stables, tels que l'acide sulfhydrique et l'acide iodhydrique peuvent agir à la façon de l'hydrogène naissant, en mettant à nu le soufre ou l'iode qu'ils renferment. C'est ainsi, par exemple, que l'acide sulfhydrique opère la transformation des composés nitrés en alcalis :

$$\underset{\text{Benzine nitrée.}}{C^{12}H^5AzO^4} + 6HS = \underset{\text{Phénolammine.}}{C^{12}H^7Az} + 4HO + 6S,$$

celle de l'indigo bleu en indigo blanc, etc.

Quant à l'acide iodhydrique, on l'emploie à l'état libre ou à l'état naissant. Libre, il peut donner lieu à des effets de réduction très-remarquables; il transforme, par exemple, l'acide lactique en acide propionique, avec dépôt d'iode et formation d'eau (1) :

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{C^6H^6O^6} + 2HI = \underset{\text{Acide propionique.}}{C^6H^6O^4} + 2HO + I^2.$$

A l'état naissant, il donne lieu à des réductions plus faciles encore. Ce point a déjà été établi (2) en faisant réagir sur la glycérine l'iodure de phosphore, c'est-à-dire une substance capable de fournir de l'acide iodhydrique sous l'influence de l'eau. L'action s'opère régulièrement avec le triiodure de phosphore, PI^3, lequel répond à l'acide phosphoreux, PO^3. Le biiodure, PI^2, est plus efficace encore, parce que sa réaction sur l'eau tend à former, non-seulement de l'acide iodhydrique,

(1) LAUTEMANN, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIII, p. 217; 1860.

(2) BERTHELOT et DE LUCA, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 257; 1857.

mais aussi de l'hydrogène phosphoré : car cet iodure, PI^2, ne répond pas à l'acide phosphoreux, PO^3, par sa composition. Sous l'influence de ces agents, la glycérine........ $C^6H^8O^6$ peut être réduite et métamorphosée, soit en propylène.................................... C^6H^6

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} - H^2O^2 - O^4 = \underset{\text{Propylène}}{C^6H^6},$$

soit en éther allyliodhydrique.................... C^6H^5I
corps équivalent à l'alcool allylique... .... $C^6H^6O^2$

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} - H^2O^2 - O^2 = \underset{\text{Alcool allylique.}}{C^6H^6O^2}.$$

5. *Corps suroxydables.* — Leur emploi exige en général le concours des éléments de l'eau et repose sur le jeu des affinités complexes. Citons comme exemple ce qui arrive lorsqu'on opère des réductions à l'aide de l'acide sulfureux ou d'un autre acide suroxydable. L'acide sulfureux prend l'oxygène de la matière organique et se change en acide sulfurique; par suite, celle-ci se trouve réduite. Souvent même les éléments de l'eau viennent concourir au résultat, en fournissant de l'hydrogène à la matière organique et de l'oxygène à l'acide sulfureux. C'est en vertu de réactions de cette nature que le dernier acide transforme les composés nitrés en alcalis, tout comme pourrait le faire l'hydrogène naissant :

$$\underset{\text{Naphtaline nitrée.}}{C^{20}H^7AzO^4} + \underset{\text{Acide sulfureux.}}{3S^2O^4} + H^2O^2 = \underset{\text{Naphtalammine.}}{C^{20}H^9Az} + \underset{\text{Acide sulfurique}}{3S^2O^6}.$$

L'acide sulfurique ainsi développé s'unit à l'état naissant avec l'alcali; de telle façon que le produit direct de la réaction constitue un acide amidosulfurique.

Les sels de protoxyde de fer, d'étain, etc., fonctionnent également comme des agents réducteurs, en vertu d'un mécanisme analogue.

L'acide cyanhydrique exerce quelquefois une action réductrice, en s'oxydant par suite de la métamorphose en acide carbonique de l'oxyde de carbone auquel l'acide cyanhydrique est équivalent :

$$C^2AzH + H^2O^2 = C^2O^2 + AzH^3.$$
$$C^2AzH + H^2O^2 + O^2 = C^2O^4 + AzH^3.$$

Rappelons enfin les réductions opérées par les matières organiques oxydables, par exemple celle de l'indigo sous l'influence de la glucose, agissant en présence des alcalis; celle de l'essence de térébenthine oxygénée, par le sulfate d'indigo, etc.

Les réductions de ce genre offrent un grand intérêt en raison de leur analogie avec celles qui s'effectuent au sein des tissus organisés.

§ 4.

Pour obtenir des phénomènes de réduction, on fait parfois intervenir des réactions compliquées, telles que celles qui se développent sous l'influence de la chaleur seule, ou avec le concours des alcalis. Dans ces réactions, le corps se partage le plus souvent en plusieurs portions de composition très-différente : les unes sont plus oxygénées, les autres moins oxygénées que la substance primitive. Deux cas principaux se présentent ici.

1°. Les composés nouveaux formés par réduction peuvent renfermer encore la même proportion de carbone et d'hydrogène que les composés primitifs. Ainsi, par exemple, certains aldéhydes, chauffés à 100 degrés ou même à 180 degrés, avec une solution alcoolique de potasse, fournissent l'alcool correspondant, en même temps que l'acide plus oxygéné :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{2C^{14}H^{6}O^{2}} + KO, HO = \underset{\text{Alcool benzylique.}}{C^{14}H^{8}O^{2}} + \underset{\text{Benzoate.}}{C^{14}H^{5}KO^{4}}.$$

C'est en vertu d'une réaction analogue, mais plus compliquée, que la distillation des sels des acides $C^{2n}H^{2n}O^{4}$, forme, à côté des carbonates, divers produits moins oxygénés, et entre autres, des composés isomériques avec les aldéhydes $C^{2n}H^{2n}O^{2}$, et des carbures $C^{2n}H^{2n}$.

2°. Dans la plupart des cas, les corps organiques, décomposés par la chaleur seule ou aidée du concours d'un alcali, se séparent en deux portions, toutes deux moins carbonées que le corps primitif. L'une est plus oxydée, tandis que l'autre, moins oxydée, peut être envisagée comme résultant d'un phénomène de réduction.

Ainsi, par exemple, l'acide acétique...........	$C^4H^4O^4$
se décompose en acide carbonique, plus oxydé ..	C^2O^4
et en gaz des marais, moins oxydé......	C^2H^4
L'acide benzoïque...........................	$C^{14}H^6O^4$
en acide carbonique...........................	C^2O^4
et en benzine.	$C^{12}H^6$
l'acide salicylique.............................	$C^{14}H^6O^6$
en acide carbonique..........................	C^2O^4
et en phénol....................................	$C^{12}H^6O^2$

etc., etc.

Ainsi, et par une réaction moins simple, l'acide ricinolique..................................... $C^{36}H^{34}O^6$

produit de l'alcool caprylique.................... $C^{16}H^{18}O^2$

Une réduction du même ordre, produite en vertu d'un partage semblable, résulte de l'action de la pile sur certains composés; par exemple les sels des acides $C^{2n}H^{2n}O^4$, fournissent, au pôle positif, de l'acide carbonique et un carbure $C^{2n-2}H^{2n-1}$, et, au pôle négatif, de l'hydrogène:

$$\underset{\text{Acétate.}}{C^4H^3KO^4} + HO = \underset{\text{Méthyle.}}{C^2H^3} + C^2O^4 + KO + H.$$

Enfin la fermentation constitue un moyen puissant de réduction, applicable surtout aux matières sucrées, et d'autant plus précieux, que ces matières ne se prêteraient guère à l'emploi des méthodes précédentes.

C'est en vertu de cette action que les sucres, la mannite et la glycérine fournissent, d'un côté, de l'alcool, $C^4H^6O^2$, corps plus hydrogéné, et de l'autre, de l'acide carbonique, C^2O^4, corps plus oxydé. Les mêmes principes sucrés donnent naissance, toujours par fermentation, à l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, corps moins oxygéné, dont la formation est également corrélative d'un dégagement d'acide carbonique. Citons enfin le changement de l'acide malique, $C^8H^6O^{10}$, en acide succinique, $C^8H^6O^8$, sous l'influence des ferments.

§ 5.

1. On a dit tout à l'heure comment, dans un grand nombre de circonstances, au lieu de chercher à désoxyder directement

un composé organique, il est préférable de le transformer d'abord dans un composé chloré ou bromé, en remplaçant les éléments de l'eau par ceux de l'hydracide (p. 393); puis on opère la réduction sur le composé chloré ou bromé.

En effet, la réduction des composés chlorés, c'est-à-dire la *substitution inverse* s'exécute par des méthodes plus générales et plus systématiques que celles qui viennent d'être décrites pour les composés oxygénés.

2. La chaleur suffit pour régénérer le gaz oléfiant, et le propylène de leurs iodures:

$$\underset{\text{Iodure de propylène}}{C^6H^6I^2} = \underset{\text{Propylène.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Iode.}}{I^2};$$

mais ce sont là des cas exceptionnels. D'ordinaire on a recours à l'emploi de l'hydrogène libre ou naissant et à celui des métaux.

3. L'hydrogène libre s'unit au chlore des chlorures de carbone vers la température du rouge sombre; en même temps, le carbure d'hydrogène correspondant au chlorure de carbone mis en expérience se trouve régénéré:

$$\underset{\text{Éthylène perchloré.}}{C^4Cl^4} + H^8 = \underset{\text{Éthylène.}}{C^4H^4} + 4HCl.$$

Ce procédé a été exposé dans le Livre Ier (p. 49); il ne s'applique qu'aux substances très-stables.

4. L'hydrogène sulfuré agit comme agent réducteur vis-à-vis de certains composés chlorurés, par exemple vis-à-vis du sesquichlorure, C^4Cl^6, qu'il métamorphose en protochlorure, C^4Cl^4:

$$C^4Cl^6 + 2HS = C^4Cl^4 + 2HCl + 2S.$$

5. L'hydrogène naissant est d'un emploi plus général. Il peut être produit au moyen de la pile; pour en augmenter l'effet, on emploie le zinc comme électrode positif. En opérant convenablement, on peut changer ainsi l'acide chloracétique . . . . $C^4HCl^3O^4$
en acide acétique . . . . $C^4H^4O^4$

Cette méthode s'applique sans doute à la plupart des cas où l'on a affaire à des corps solubles dans l'eau ou dans un liquide conducteur. Les effets sont d'ailleurs différents, suivant que le

liquide est maintenu neutre, acide ou alcalin. Dans tous les cas, on doit chercher à modérer le courant de telle sorte qu'il ne donne point naissance à un dégagement d'hydrogène, mais que celui-ci soit absorbé au fur et à mesure par le corps que l'on veut réduire.

6. L'hydrogène naissant dégagé de l'eau au moyen de l'amalgame de potassium, change également l'acide chloracétique en acide acétique. Mais il ne réussit que vis-à-vis des corps d'une décomposition assez facile; dans les autres cas, l'hydrogène devient libre et se perd, sans produire d'effet.

La même remarque s'applique à l'hydrogène naissant dégagé par le zinc et un acide étendu; il peut cependant changer l'éther allyliodhydrique .... C^6H^5I
en propylène .... C^6H^6
le perchlorure de carbone .... C^2Cl^4
en chloroforme .... C^2HCl^3
le sesquichlorure de carbone .... C^4Cl^6
en protochlorure .... C^4Cl^4.

7. Le zinc pur et l'eau seule vont plus loin encore, parce que l'hydrogène se produit ici plus difficilement que dans le cas précédent. En agissant vers 250 degrés, ces agents produisent la régénération du gaz oléfiant, C^4H^4, au moyen de son bromure, $C^4H^4Br^2$; mais le résultat ne s'obtient par cette voie que d'une manière incomplète et irrégulière.

Les mêmes agents sont toutefois plus efficaces vis-à-vis de l'éther iodhydrique .... C^4H^5I
qu'ils transforment vers 180 degrés en acétène...... C^4H^6

Enfin le zinc employé seul déplace vers 180 degrés l'iode du même éther et fournit le carbure C^4H^5.

Ces derniers phénomènes comprennent l'une des méthodes de réduction les plus étendues que l'on connaisse; car ils sont applicables à tous les éthers iodhydriques des alcools monoatomiques. Cependant ils ne réussissent guère vis-à-vis des composés chlorés ou bromés.

8. En général, pour déplacer le chlore et le brome, il est préférable d'employer le concours de deux affinités simultanées, équivalentes à l'emploi de l'hydrogène naissant, surtout si l'on a soin de rendre ces deux affinités solidaires et d'éviter que la décomposition de l'eau se produise indépendamment de

l'autre réaction; car cette indépendance des deux phénomènes est une circonstance défavorable, et s'oppose souvent à une substitution complète.

Pour atteindre le but, on a recours aux métaux qui ne décomposent pas l'eau par eux-mêmes, mais qui sont propres à la décomposer par affinité complexe, avec le concours simultané d'un composé chloré, bromé ou iodé. C'est ainsi que l'éther allyliodhydrique, C^6H^5I, réagissant sur le mercure en présence de l'acide chlorhydrique, produit à la fois du propylène, C^6H^6, de l'iodure de mercure et du chlorure de mercure, tous corps dont aucun ne prendrait naissance à froid sous l'influence des mêmes agents employés deux à deux. Le mécanisme de ces réactions est à peu près le même que celui en vertu duquel les chlorures de silicium ou de bore se développent dans la réaction simultanée du chlore, du charbon, et des acides borique ou silicique, lesquels, pris deux à deux, n'exercent aucune action réciproque.

Ainsi encore le bromure d'éthylène, chauffé à 275 degrés, avec de l'eau et du cuivre, perd son brome et fournit du gaz oléfiant (t. I, p. 18 et suivantes).

Comme cette dernière réaction est extrêmement lente et ne devient complète qu'au bout de trente ou quarante heures de contact des matières à 275 degrés, on a cherché à la rendre plus rapide. On y réussit en tirant parti de l'instabilité bien connue de l'iodure d'éthylène. En effet, si l'on se place dans des conditions telles, que ce composé tende à se former, on réalise plus aisément la régénération du gaz oléfiant; dans ce but, il suffit de faire réagir simultanément, à 275 degrés, le bromure d'éthylène, le cuivre, l'eau et l'iodure de potassium; ce dernier tend à produire de l'iodure d'éthylène par double décomposition, et l'affinité toute spéciale de l'iode pour le cuivre vient encore concourir à la réduction cherchée.

Dans ces conditions, la réaction est complète au bout de douze ou quinze heures; elle donne naissance à du gaz oléfiant, mélangé avec un peu d'acétène, et le plus souvent avec de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et même de l'acide carbonique. Les derniers gaz résultent d'une décomposition secondaire.

Si l'on supprime le cuivre dans cette réaction, en se bor-

nant à faire agir le bromure organique sur l'iodure de potassium en présence de l'eau, on obtient, comme produit principal de l'acétène, C^4H^6, c'est-à-dire un composé dans lequel le brome du corps primitif se trouve remplacé par de l'hydrogène.

Ces actions réductrices opérées sous l'influence de l'iodure de potassium et de l'eau doivent être rapprochées de celles qu'exercent l'acide iodhydrique et de l'iodure de phosphore, et semblent dues aux mêmes causes générales, agissant en vertu de mécanismes pareils.

Les mêmes réactions s'appliquent aux bromures

de propylène .... $C^6H^6Br^2$
de butylène .... $C^8H^8Br^2$
d'amylène .... $C^{10}H^{10}Br^2$

et permettent de les changer à volonté en

propylène .... C^6H^6
butylène .... C^8H^8
amylène .... $C^{10}H^{10}$

etc.

Les mêmes bromures fournissent également le propionène, C^6H^8, le butyrène, C^8H^{10}, etc.

On peut encore, par les mêmes méthodes, avec le chloroforme .... C^2HCl^3
et le perchlorure de carbone .... C^2Cl^4
obtenir du gaz des marais .... C^2H^4

Avec le propylène bibromé .... $C^6H^4Br^2$
le bromure de propylène bromé .... $C^6H^5Br^3$
et son isomère, l'isotribromhydrine .... $C^6H^5Br^3$
aussi bien qu'avec la trichlorhydrine .... $C^6H^5Cl^3$
on produit du propylène .... C^6H^6
et du propionène .... C^6H^8

9. Ces diverses méthodes permettent en général d'éliminer le chlore, le brome, l'iode contenu dans un composé et de les remplacer par de l'hydrogène. Elles s'appliquent également aux composés oxygénés; car on passe à volonté d'un corps oxygéné à un corps chloruré ou bromuré équivalent, en y remplaçant les éléments de l'eau par ceux de l'acide chlorhydrique ou de l'acide bromhydrique. Les applications générales de ce dernier procédé ont été développées dans le tome I[er] avec trop de détails pour qu'il soit utile d'y revenir ici.

SECTION VIII.

FIXATION DE L'AZOTE, DU SOUFRE, DU PHOSPHORE, DES MÉTAUX, ETC., ET ÉLIMINATION DES MÊMES ÉLÉMENTS.

---

§ 1.

Fixation et élimination de l'azote.

1. La fixation de l'azote sur les composés organiques offre un grand intérêt, en raison de l'existence naturelle d'une multitude de combinaisons azotées.

Dans les composés artificiels, cette fixation s'opère sous deux formes principales, savoir sous forme de composé hydrogéné (ammoniaque et amides) et sous forme de composé oxygéné (acides nitrique et nitreux).

Quant au mode suivant lequel la fixation de l'azote s'opère dans les végétaux, il est encore controversé. Elle semble s'effectuer, en général, sous une seule des deux formes essentielles qui viennent d'être définies : tous les composés azotés naturels dérivent en définitive de l'ammoniaque. Du moins, on est conduit à l'admettre par les épreuves analytiques; car la décomposition de ces principes par l'hydrate de potasse fournit sous forme d'ammoniaque tout l'azote qu'ils renferment. Remarquons d'ailleurs que l'origine directe des composés azotés naturels peut être empruntée à trois sources distinctes :

1°. Ils peuvent préexister dans un engrais ou dans le sol, ou dériver d'un tel produit préexistant;

2°. Ils peuvent être produits par la réaction de l'azote libre sur les matières humoïdes, contenues dans le sol, en vertu d'une action équivalente à celle de l'hydrogène naissant;

3°. Enfin, ils peuvent prendre naissance aux dépens des nitrates préexistants dans le sol, et produits, soit par la nitrification, soit par la réaction de l'azote sur l'oxygène ozonisé.

2. La fixation de l'ammoniaque sur les principes organiques forme des alcalis et des amides, toujours analogues et souvent

identiques avec les composés naturels. Ce point a été développé ailleurs avec de longs détails (1).

On a également étudié dans le premier volume les méthodes par lesquelles s'effectue la formation des diverses combinaisons dérivées de l'ammoniaque, et celles sur lesquelles on s'appuie pour en éliminer l'ammoniaque, tantôt par voie directe, tantôt par la destruction de ses éléments.

3. La formation des composés qui dérivent de l'acide nitrique s'opère directement, à l'aide de la réaction de cet acide, tantôt libre, tantôt naissant, tantôt isolé, tantôt mêlé avec l'acide sulfurique, sur les composés organiques. Les types des formules de ces composés ont été également signalés dans le premier volume. On rappellera seulement que l'on a été conduit à distinguer parmi ces composés deux catégories essentiellement distinctes, savoir les combinaisons nitriques, c'est-à-dire les éthers véritables qui peuvent reproduire leurs générateurs sous l'influence des alcalis; et les composés nitrés, lesquels sont privés de cette propriété.

Les premières peuvent renfermer jusqu'à 6 équivalents d'acide nitrique; les seconds dérivent de 1, 2, 3 équivalents au plus du même acide.

4. Quant aux composés dérivés de l'acide nitreux, ils se rattachent à deux catégories semblables. Les uns sont des éthers nitreux, qui reproduisent leurs générateurs sous l'influence des agents d'hydratation; tandis que les autres sont des composés nitrosés, qui ne régénèrent point sous l'influence des alcalis les principes dont ils dérivent. Les composés nitrosés se forment, tantôt par l'oxydation incomplète d'un dérivé ammoniacal, tantôt par la réduction incomplète d'un dérivé nitré, ce qui arrive notamment dans la réaction d'une solution alcoolique de potasse sur ces dérivés (2).

5. Pour éliminer l'azote contenu dans un dérivé nitré ou nitrosé et reproduire son générateur, voici comment on opère : On élimine d'abord l'oxygène à l'aide des agents réducteurs et l'on change le composé nitré en un alcali dérivé de l'ammoniaque. Le problème rentre alors dans l'un des pré-

---

(1) T. I, p. 358-414.

(2) T. I, p. 483 et suivantes.

cédents, savoir la séparation de l'azote contenu dans un composé ammoniacal. Mais quand on a chassé l'azote du dernier composé, le principe reproduit diffère du générateur primitif par 2 équivalents d'oxygène ajoutés; ainsi la benzine. $C^{12}H^{6}$
fournit la benzine nitrée.......... $C^{12}H^{5}AzO^{4}$
celle-ci de la phénolammine....... $C^{12}H^{7}Az$
laquelle enfin régénère le phénol................ $C^{12}H^{6}O^{2}$

Arrivé à ce terme, il devient donc nécessaire de recourir aux méthodes de réduction pour éliminer l'oxygène excédant et pour revenir définitivement au principe qui a servi à l'origine à former le composé nitré ou nitrosé. On voit par quels détours réguliers s'effectue cette régénération.

§ 2.

Fixation et élimination du soufre.

1. La fixation des divers corps simples, autres que l'oxygène, le chlore, l'hydrogène et l'azote, présente en général moins d'intérêt, si ce n'est comme méthode intermédiaire appliquée à la formation définitive de composés organiques qui ne renferment point ces éléments. Cependant plusieurs combinaisons naturelles contiennent du soufre et même du phosphore.

On a vu d'ailleurs que la synthèse trouve plus d'une ressource dans l'emploi des composés sulfurés, parce que les combinaisons sulfhydriques fournissent un passage précieux pour arriver à la formation des composés oxygénés : leur mobilité et l'absence d'affinités énergiques qui caractérisent le soufre et l'hydrogène sulfuré, offrent des avantages que ne présentent point le chlore et l'acide chlorhydrique. A cet égard on n'a point assez tiré parti des composés sulfurés dans les recherches synthétiques.

2. Le soufre peut être fixé en nature ou bien sous forme de composé oxygéné.

La production des composés sulfurés par la réaction directe du soufre sur les matières organiques a été peu étudiée. Elle se réalise à froid avec certains radicaux métalliques composés, agissant comme les métaux simples pour former des sulfures.

Divers principes peu volatils, les huiles grasses, par exemple, distillés avec du soufre, fournissent des composés sulfurés assez curieux, mais encore mal connus et dont la relation vis-à-vis des corps générateurs paraît fort compliquée.

3. La fixation du soufre sous forme de composés hydrogénés équivaut à une combinaison directe de l'hydrogène sulfuré ou du polysulfure d'hydrogène avec les principes organiques : elle a déjà été développée à ce point de vue. C'est par elle que la synthèse des essences d'ail et de moutarde s'est trouvée réalisée.

Rappelons ici que l'albumine et les corps analogues renferment du soufre éliminable par les alcalis sous forme de sulfure; ce qui fournit une induction analytique de quelque importance, relativement à leur constitution.

4. Les composés oxygénés du soufre, employés soit à l'état libre, soit à l'état naissant, peuvent s'unir aux matières organiques et produire une grande variété de combinaisons. Les unes sont analogues aux termes des séries thioniques, mais encore peu étudiées; tels sont les corps formés par la réaction de l'acide sulfureux sur le zinc-éthyle, sur l'acide opianique, sur les aldéhydes, etc. (1).

On connaît mieux les combinaisons obtenues au moyen de l'acide sulfurique, tous corps dont l'étude a déjà été exposée systématiquement (2). On rappellera que la taurine a été formée synthétiquement par leur moyen, et que l'acide glycérisulfurique, produit d'abord artificiellement, a été retrouvé ultérieurement au sein des liquides de l'économie animale.

5. Diverses combinaisons analogues et dérivées, comme les précédentes, des composés oxygénés du soufre, s'obtiennent par l'oxydation des combinaisons dérivées de l'hydrogène sulfuré. C'est ainsi que l'alcool disulfhydrique..... $C^4H^6S^2$
oxydé par l'acide nitrique, engendre l'acide acéténosulfurique.................................. $C^4H^6S^2O^6$

Or ce dernier acide peut être regardé comme une combinaison d'acétène, C^4H^6, et d'acide sulfurique, S^2O^6, comparable à l'acide benzinosulfurique, $C^{12}H^6S^2O^6$.

---

(1) T. I, p. 267, 285, etc.

(2) T. I, p. 198, 222, 233, 279, 323, 333, 346, 476, etc.

Réciproquement, les dérivés des composés oxygénés du soufre peuvent quelquefois, sous l'influence des agents réducteurs ou de la distillation sèche, se transformer en dérivés des composés hydrogénés.

6. L'élimination du soufre contenu dans un composé organique s'opère suivant plusieurs méthodes distinctes.

1°. Si le corps dérive de l'hydrogène sulfuré, on réussit souvent à échanger cet hydracide contre de l'eau, c'est-à-dire le soufre contre de l'oxygène, par l'emploi des alcalis ou des oxydes métalliques; on revient ainsi aux générateurs.

2°. Dans d'autres cas, on procède par oxydation, de façon à brûler le soufre, sans cependant brûler le carbone.

3°. Les combinaisons sulfhydriques peuvent quelquefois perdre leur soufre par le fait d'une distillation sèche; voilà comment le benzylal disulfhydrique.................. $C^{14}H^6S^2$
se transforme en stilbène.............................. $C^{14}H^6$
Ce changement résulte d'une destruction compliquée produite sous l'influence de la chaleur.

On peut même opérer certaines réductions par l'action de l'hydrogène naissant et d'un métal, en opérant à la température du rouge sombre, comme on l'observe dans la transformation du sulfure de carbone................................ C^2S^4
en gaz des marais (1)................................ C^2H^4
Enfin ce même hydrogène naissant, produit dans la réaction du zinc et des acides dilués, agit d'une façon analogue dès la température ordinaire, lorsqu'il métamorphose le sulfure de carbone.. C^2S^4
en hydrocarbure de soufre (2).......................... $C^2H^2S^2$

4°. Si le corps sulfuré dérive de l'acide sulfurique, on réussit parfois à éliminer cet acide par les alcalis ou par les agents d'hydratation, comme les acides éthylsulfurique et glycérisulfurique en fournissent des exemples.

L'acide éthylènodisulfurique perd également ainsi la moitié du soufre qu'il contient et fournit l'acide éthylènosulfurique:

$$\underset{\text{Acide éthylènodisulfurique}}{C^4H^6S^4O^{14}} + 2KO = \underset{\text{Acide éthylènosulfurique}}{C^4H^6S^2O^8} + 2(KO, SO^3);$$

(1) T. I, p. 32 et suivantes.

(2) GIRARD, *Comptes rendus*, t. XLIII, p. 396; 1856.

mais l'autre moitié résiste, l'acide éthylènosulfurique n'étant pas dédoublable sous l'influence des agents d'hydratation.

Dans cette circonstance, comme dans la plupart de celles où l'on a affaire aux dérivés de l'acide sulfurique anhydre, on n'élimine point le soufre, si ce n'est dans des conditions de destruction totale.

§ 3.

Fixation et élimination du phosphore.

1. Le phosphore se rencontre dans certains composés organiques naturels, particulièrement dans les corps gras constitutifs de l'œuf et du système nerveux; mais il est probable qu'il s'y trouve exclusivement sous la forme de composés dérivés de l'acide phosphorique (*voir* t. II, p. 46).

Le phosphore, élément plus actif que l'azote, peut entrer en combinaison avec les matières organiques, soit directement, soit à l'état de composés hydrogénés ou de phosphures métalliques, soit à l'état de composés chlorurés, etc., soit enfin à l'état de composés oxygénés et particulièrement d'acide phosphorique libre ou naissant.

2. Parmi les composés que le phosphore produit directement, on rappellera seulement ceux qu'il forme avec l'acétone. Ils sont d'ailleurs peu connus jusqu'ici, et l'oxygène de l'air paraît concourir à leur formation.

3. Si l'on a recours à l'hydrogène phosphoré ou aux phosphures métalliques, leur réaction sur les composés organiques chlorés, bromés, etc., produit des amides et des alcalis phosphorés, tous semblables aux amides et aux alcalis azotés (*voir* t. I, p. 258, 260).

Ces mêmes alcalis se produisent aussi dans des conditions inverses des précédentes, c'est-à-dire en présentant le phosphore uni avec un élément électronégatif (chlorure de phosphore), au composé organique renfermant un élément électropositif (zinc-éthyle).

4. C'est en vertu d'une autre réaction exercée par les chlorures de phosphore, PCl^3, PCl^5, que l'on peut fixer le phosphore à l'état de composé oxygéné, c'est-à-dire d'acide phosphoreux ou d'acide phosphorique.

On peut aussi combiner directement ces oxacides, et particulièrement le dernier, avec les principes organiques. C'est ainsi qu'il s'unit aux alcools, à la glycérine, à l'essence de bergamote, etc., et produit en général des combinaisons analogues aux éthers.

5. A la fixation du phosphore répond le problème réciproque, savoir son élimination du sein des composés qui le renferment. Elle s'opère aisément lorsqu'il s'agit des dérivés de l'acide phosphorique; les agents d'hydratation suffisent à cet effet. Quant aux composés dérivés des hydrogènes phosphorés, le défaut d'affinités directes bien caractérisées entre ces hydrures et d'autres substances définies ne permet point de les éliminer purement et simplement, comme s'il s'agissait de l'hydrogène sulfuré; mais l'emploi des agents d'oxydation conduira sans doute à résoudre ce problème, qui n'a guère été abordé jusqu'à présent.

6. L'arsenic, élément analogue au phosphore, s'introduit dans les composés organiques d'une manière analogue.

On a donné les types de ses dérivés et on a dit comme ils pouvaient être éliminés du sein des radicaux métalliques composés (t. I, p. 258, 261, 264, 265, etc.).

§ 4.

Fixation et élimination des métaux.

Les métaux proprement dits, c'est-à-dire le potassium, le sodium, le zinc, le cadmium, l'étain, l'antimoine, le plomb, le bismuth, le mercure, etc., peuvent être unis avec les matières organiques, tantôt à l'état salin, ce qui ne donne lieu à aucune remarque particulière; tantôt à l'état de cyanures compliqués; tantôt enfin à l'état de radicaux métalliques composés, dont la composition, la génération et la destruction ont été exposées dans le tome Ier (p. 259 et suivantes).

Ces composés métalliques n'ont point jusqu'ici d'emploi direct dans les recherches synthétiques; mais leurs affinités puissantes et actives dès la température ordinaire semblent les appeler à jouer un rôle indirect d'une grande importance. C'est ainsi que le zinc-éthyle, C^4H^5Zn, corps décomposable par

l'eau avec formation d'acétène, C^4H^4, est un intermédiaire utile pour la substitution de l'hydrogène à l'iode dans l'éther iodhydrique, C^4H^5I; par suite, il fournit un moyen pour réaliser la désoxydation de l'alcool, $C^4H^6O^2$.

On a vu aussi comment le composé C^4H^5K absorbe rapidement l'acide carbonique et se change en propionate.

SECTION IX.

DÉCOMPOSITIONS COMPLIQUÉES.

---

§ 1.

Parmi les transformations que peuvent éprouver les matières organiques, il en est un certain nombre qui ne rentrent nettement dans aucune des catégories précédentes, parce que les relations qui existent entre les générateurs et leurs produits ne peuvent plus être précisées par une équation simple, caractéristique et conforme à l'expérience.

Malgré leur complication, ces décompositions sont pourtant dignes de quelque intérêt; car elles offrent plus d'une ressource à la synthèse, tant par les indices analytiques qu'elles fournissent, que par les condensations moléculaires qu'elles déterminent et qui deviennent l'origine de corps dont l'équivalent est supérieur à celui de leurs générateurs. C'est là ce qui a décidé à signaler ici ces diverses formations.

Au point de vue analytique, il suffira de rappeler comment la production des carbures $C^{2n}H^{2n}$, des aldéhydes $C^{2n}H^{2n}O^2$, et des acides $C^{2n}H^{2n}O^4$, caractérise les corps qui dérivent des alcools fondamentaux; comment aussi la formation abondante du phénol, $C^{12}H^6O^2$, de la benzine, $C^{12}H^6$, et celle de leurs dérivés chlorés, nitrés, ammoniacaux, etc., caractérise les séries benzoïque, salicylique, cinnamique, cyménique, indigotique, etc., et les distingue des séries précédentes.

On peut également tirer un grand parti de ces phénomènes dans les recherches synthétiques, toutes les fois que l'on réussit à former, avec les corps qui résultent d'une destruction compliquée, des principes analogues aux générateurs primitifs.

appartenant aux mêmes séries générales, mais susceptibles de fournir des nouveaux dérivés dans lesquels l'équivalent demeure avec sa complication acquise.

Voilà précisément ce qui a été réalisé avec les carbures alcooliques produits dans la distillation sèche, comme on l'a développé dans le premier livre. A ce même point de vue, les matières humoïdes, négligées jusqu'ici en raison de la difficulté que présente leur étude, pourront prendre une grande importance. Et cette prévision acquiert une certaine vraisemblance, si l'on considère leur analogie avec les principes humoïdes contenus dans le sol et auxquels la végétation emprunte une partie de ses aliments.

Les transformations compliquées se développent en général toutes les fois qu'une matière organique est détruite par une cause violente ou brusquement appliquée. Dans ces conditions, la plus forte portion se change en composés plus simples que leur générateur et qu'il est permis de rattacher aux catégories précédentes; une autre portion produit des composés plus simples, mais qui ne s'en déduisent point avec évidence; enfin une dernière partie donne naissance à des substances dont la relation avec le corps primitif ne présente en apparence rien de direct, et qui sont plus compliquées que lui.

On peut obtenir de semblables résultats par l'action de la chaleur, par celle des acides, par celle des alcalis, enfin, par le fait d'un certain nombre de décompositions lentes et pour ainsi dire spontanées, opérées sous l'influence de l'oxygène de l'air.

Énumérons quelques exemples de ces métamorphoses, afin de définir et de préciser les idées; puis nous chercherons à établir comment les décompositions compliquées peuvent résulter de la coexistence de plusieurs métamorphoses simples.

§ 2.

1. En première ligne vient la distillation sèche des matières organiques. Remontant jusqu'aux éléments et les faisant réagir à l'état naissant, elle engendre des composés très-divers.

2. Soit, par exemple, l'acide acétique, $C^4H^4O^4$.

1°. Il donne naissance au formène et à l'acétone, c'est-à-dire

à des corps dont la production se rattache à des relations simples et régulières :

$$C^4H^4O^4 = C^2O^4 + C^2H^4,$$
Acide acétique. Formène.

2°. Il peut engendrer de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène, de l'eau, de l'éthylène, C^4H^4, tous corps plus simples que l'acide acétique, mais s'en déduisant moins régulièrement.

3°. Enfin il produit du propylène................ C^6H^6
du butylène................................ C^8H^8
de l'amylène................................ $C^{10}H^{10}$
de la benzine................................ $C^{12}H^6$
de la naphtaline................................ $C^{20}H^8$
etc.; c'est-à-dire des carbures d'hydrogène qui présentent dans leur équivalent une proportion de carbone plus considérable que le corps primitif et qui sont susceptibles de former en réalité des dérivés plus élevés, et même des acides analogues aux corps primitifs, mais plus condensés.

En effet ces carbures d'hydrogène peuvent engendrer les acides propionique........................ $C^6H^6O^4$
butyrique........................ $C^8H^8O^4$
valérique........................ $C^{10}H^{10}O^4$
caproïque........................ $C^{12}H^{12}O^4$
tous corps analogues à l'acide acétique, mais plus compliqués.

Ces phénomènes sont très-généraux, car ils se présentent dans la distillation des sels alcalins de tous les acides $C^{2n}H^{2n}O^4$.

3. De même l'alcool ordinaire................ $C^4H^6O^2$
décomposé par la chaleur rouge, peut fournir :

1°. De l'eau et du gaz oléfiant................ C^4H^4
formés en vertu d'une équation régulière;

2°. Du quadricarbure d'hydrogène............ C^4H^2
de l'aldéhyde........................ $C^4H^4O^2$
du formène........................ C^2H^4
de l'oxyde de carbone........................ C^2O^2
etc., tous corps plus simples que l'alcool, mais qui s'en déduisent moins régulièrement que le gaz oléfiant;

3°. L'alcool engendre encore de la benzine..... $C^{12}H^6$
du phénol........................ $C^{12}H^6O^2$
et de la naphtaline........................ $C^{20}H^8$

c'est-à-dire des corps dont l'équivalent est beaucoup plus élevé que celui de leur générateur.

4. C'est en vertu d'un mécanisme analogue que les sucres se changent par l'action de la chaleur, vers 200 degrés, en diverses matières noires et déshydratées dont l'équivalent est plus élevé que celui des sucres eux-mêmes.

5. Dans des conditions du même ordre,

l'acide tartrique	$C^8 H^6 O^{12}$
fournit, non-seulement de l'acide pyruvique	$C^6 H^4 O^6$
lequel résulte d'une métamorphose régulière, mais aussi de l'acide pyrotartrique	$C^{10} H^8 O^8$
dont l'équivalent en carbone est plus élevé que celui de l'acide tartrique.	
L'acide lactique	$C^6 H^6 O^6$
donne naissance, non-seulement à l'aldéhyde	$C^4 H^4 O^2$
à l'eau et à l'oxyde de carbone, tous corps formés en vertu d'une équation régulière; mais il produit aussi de l'acide citraconique	$C^{10} H^6 O^8$

6. Enfin sous cette même influence de la chaleur, les composés chlorés, les composés bromés et surtout les composés iodés, engendrent souvent des matières humoïdes et dont l'équivalent paraît être fort élevé.

Citons comme plus caractéristiques encore et mieux définies les métamorphoses en vertu desquelles le perchlorure de

carbone	$C^2 Cl^4$
produit du protochlorure de carbone	$C^4 Cl^4$
du sesquichlorure de carbone	$C^4 Cl^6$
et du chlorure de naphtaline perchlorée	$C^{20} Cl^{10}$

§ 3.

1. L'action de l'acide sulfurique n'est pas moins propre que celle de la chaleur à produire des composés plus compliqués que leurs générateurs.

Tels sont les carbures polymériques, qui dérivent de certains carbures simples modifiés sous l'influence de cet acide (*voir* le Chapitre IV); les huiles douces de vin, produits secondaires formés par l'alcool dans la préparation de l'éther et

du gaz oléfiant; les carbures plus condensés que l'amylène fournis par l'alcool amylique, etc.

On citera également la formation des matières humoïdes, soit aux dépens des matières sucrées qui les produisent dès la température ordinaire; soit même aux dépens d'une matière organique quelconque chauffée avec un grand excès d'acide sulfurique concentré à une température supérieure à 100 degrés.

Tous ces corps ont été peu étudiés; mais cependant on a pu reconnaître, dans un grand nombre de cas, qu'ils possèdent un équivalent plus élevé que celui de leurs générateurs.

Rappelons enfin la formation d'une petite quantité de
propylène .... $C^6 H^6$
et de propionène .... $C^6 H^8$
au moyen de l'acétone .... $C^6 H^6 O^2$
chauffé avec l'acide sulfurique. En apparence ces carbures ne sont pas plus compliqués que l'acétone; car ils renferment la même proportion de carbone dans leur équivalent; mais les dérivés normaux de l'acétone retombent en général dans la série acétique, tandis que ceux du propylène appartiennent à une série plus élevée.

2. L'acide sulfurique n'est point le seul corps apte à produire de telles complications; les autres acides et les chlorures métalliques y sont également propres, quoique dans des conditions beaucoup plus exceptionnelles.

Ainsi le chlorure de zinc produit avec les alcools une certaine proportion de carbures plus condensés que le carbure normal; l'acide chlorhydrique concentré change à froid les sucres en matières humoïdes; il métamorphose à 200 degrés la glycérine de la même manière.

3. L'acide nitrique, en exerçant son action oxydante sur les essences, donne naissance à une certaine proportion de résines nitrées plus compliquées que leurs générateurs.

4. Les alcalis, aussi bien que les acides, sont aptes à provoquer de telles complications. Il suffira de citer le changement des sucres en matières ulmiques sous leur influence; la résinification des aldéhydes; la formation de l'acide mélanique .... $C^{28} H^8 O^{10}$
aux dépens de l'aldéhyde salicylique .... $C^{14} H^6 O^4$
la production des acides croconique et rhodizonique par le

potassium et l'oxyde de carbone; la formation des matières humoïdes, aux dépens de l'éther nitrique traité à 100 degrés par la potasse aqueuse; celle de substances analogues, au moyen des composés perchlorés, traités par la potasse en solution alcoolique; celle enfin d'un acide comparable à l'acide valérique, obtenu en traitant l'alcool par l'iode et par la potasse simultanément, etc.

5. Les actions lentes et faibles elles-mêmes peuvent donner naissance à des effets du même ordre, soit par hydratation, soit par oxydation. C'est ce que prouve la décomposition spontanée des solutions de cyanogène et d'acide cyanhydrique, avec production de principes bruns et humoïdes; la résinification graduelle des carbures d'hydrogène liquides sous l'influence de l'oxygène humide, etc.

6. Peut-être est-ce à des complications semblables, c'est-à-dire à la formation de produits secondaires à équivalent élevé, qu'il faut attribuer dans certains cas un phénomène bien souvent remarqué, à savoir la résistance que les dernières portions d'un composé opposent à une métamorphose définie subie par la presque totalité de la masse.

7. Citons enfin les produits divers et compliqués engendrés simultanément par les fermentations; par exemple, l'acide succinique .... $C^8 H^6 O^8$
et la glycérine .... $C^6 H^8 O^6$
produits en même temps que l'alcool et l'acide carbonique, aux dépens des sucres soumis à l'action de la levûre de bière; les alcools amylique .... $C^{10} H^{12} O^2$
et butylique .... $C^8 H^{10} O^2$
produits sous une influence analogue; etc.

§ 4.

Après avoir exposé les faits les plus généraux et les plus remarquables de décomposition compliquée, il reste à dire comment ces faits peuvent être expliqués, et comment ils peuvent être ramenés, malgré leur irrégularité apparente, aux mêmes relations générales qui président à la formation des dérivés normaux.

En général, la formation des dérivés compliqués peut être conçue de trois manières distinctes :

1°. Ils résultent des conditions de stabilité dont l'influence prépondérante détermine la formation de tel ou tel corps déterminé, toutes les fois que ses éléments se trouvent dans les circonstances favorables à leur combinaison. C'est en vertu de ces conditions de stabilité que prennent naissance l'eau et l'acide carbonique, ces produits normaux d'une multitude de décompositions simples.

En vertu de conditions semblables, le quadricarbure, C^4H^2, la benzine, $C^{12}H^6$, et surtout la naphtaline, $C^{20}H^8$, se forment, toutes les fois qu'un composé organique peu oxygéné est soumis à l'influence d'une température rouge. Dans ce cas, il n'y a évidemment aucune relation nécessaire entre le corps générateur et son dérivé.

2°. Les dérivés compliqués peuvent être les résidus nécessaires d'un certain nombre de composés formés en vertu de relations plus simples. Ils résultent du jeu des mêmes forces, et leur production ne saurait être évitée, car elle est liée à l'essence même de la réaction.

Tel est le caractère que l'on a semblé attribuer dans ces derniers temps à la formation de la glycérine et à celle de l'acide succinique dans la fermentation alcoolique des sucres, provoquée par la levûre de bière.

On peut ramener à la même explication la production de l'acide citraconique aux dépens de l'acide lactique. Cette production semble liée à celle de l'acide carbonique. En effet, l'acide lactique se décompose normalement en aldéhyde, eau et oxyde de carbone :

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{C^6H^6O^6} = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + C^2O^2 + H^2O^2.$$

Mais en même temps se dégage de l'acide carbonique. Or la formation d'une certaine proportion de ce composé simple, plus oxydé que l'oxyde de carbone, est accompagnée nécessairement par celle d'un produit complémentaire, plus hydrogéné que la somme des éléments de l'aldéhyde et de l'oxyde de carbone : c'est l'acide citraconique. Ce corps est un résidu renfermant les

éléments de 1 équivalent d'aldéhyde, de 3 doubles équivalents d'oxyde de carbone et de 1 double équivalent d'hydrogène :

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{4C^6H^6O^6} = \underset{\text{Aldéhyde}}{4C^4H^4O^2} + \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{4C^2O^2} + \underset{\text{Eau.}}{4H^2O^2},$$

$$\left\{\begin{array}{lllll} & C^2O^2 & + \; O^2 & = & C^2O^4 \\ \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + & \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{3C^2O^2} & + \; \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2} & = & \underset{\text{Acide citraconique}}{C^{10}H^6O^8}, \end{array}\right.$$

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{4C^6H^6O^6} = \underset{\text{Aldéhyde.}}{3C^4H^4O^2} + \underset{\text{Acide carbonique.}}{C^2O^4} + \underset{\text{Eau.}}{3H^2O^2} + \underset{\text{Acide citraconique.}}{C^{10}H^6O^8}.$$

3°. La formation des dérivés compliqués semble résulter, dans la plupart des cas, de la réaction réciproque des corps qui devraient être produits par des équations simples et régulières. Cette action s'exerce d'autant mieux, qu'elle a lieu dans les conditions de l'état naissant et que d'ordinaire elle est due à ces affinités plus caractérisées que les matières organiques acquièrent à une température supérieure à 200 degrés.

Dans ces conditions, on observe seulement les produits ultimes des réactions qui se sont combinées les unes avec les autres et pour ainsi dire superposées. On voit que cette explication tend à ramener la formation des composés compliqués aux mêmes principes généraux que celle des composés simples et réguliers.

Nous allons en faire l'application à quelques-uns des faits qui ont été signalés ci-dessus.

(*a*). Soit la décomposition du perchlorure de carbone, C^2Cl^4, l'une des plus nettes, en raison du caractère binaire du composé. Dans la formation du sesquichlorure, 2 équivalents se réunissent, en perdant un quart de leur chlore :

$$\underset{\text{Perchlorure.}}{2C^2Cl^4} = \underset{\text{Sesquichlorure.}}{C^4Cl^6} + Cl^2.$$

Le sesquichlorure lui-même, sous l'influence de la chaleur, peut perdre un tiers de son chlore, en devenant du protochlorure :

$$\underset{\text{Sesquichlorure.}}{C^4Cl^6} = \underset{\text{Protochlorure.}}{C^4Cl^4} + Cl^2.$$

Enfin 5 équivalents de protochlorure peuvent à leur tour se

réunir, en perdant la moitié de leur chlore, de façon à engendrer le chlorure de naphtaline perchlorée :

$$\underset{\text{Protochlorure.}}{5C^4Cl^4} = \underset{\text{Chlorure de naphtaline perchlorée.}}{C^{20}Cl^{10}} + Cl^{10}.$$

(*b*). La formation des matières humoïdes qui diffèrent des sucres par les éléments de l'eau, s'explique par des considérations tout à fait du même ordre et tirées de la déshydratation graduelle des composés successifs (*voir* p. 318 et 321).

(*c*). Venons à la décomposition de l'acide tartrique. 1 équivalent de cet acide perd de l'eau et de l'acide carbonique, C^2O^4, en devenant de l'acide pyruvique, $C^6H^4O^6$:

$$C^8H^6O^{12} = C^6H^4O^6 + C^2O^4 + H^2O^2.$$

On conçoit que ce dernier perde à son tour 1 double équivalent d'acide carbonique, et se change en un composé nouveau, $C^4H^4O^2$ (1) :

$$C^6H^4O^6 = C^4H^4O^2 + C^2O^4,$$

lequel, au lieu de se dégager, se combinerait à l'état naissant avec une portion de l'acide pyruvique; d'où résulterait l'acide pyrotartrique :

$$C^{10}H^8O^8 = C^6H^4O^6 + C^4H^4O^2.$$

(*d*). Les produits engendrés par l'alcool se représentent d'une manière analogue. D'un côté, la formation des composés plus simples, tels que l'aldéhyde, le quadricarbure, le formène, l'oxyde de carbone, semble résulter d'équations régulières, s'accomplissant d'une manière simultanée sur une portion du corps qui se décompose :

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} = \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} - H^2,$$

$$\underset{\text{Quadricarbure.}}{C^4H^2} = \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} - H^2O^2 - H^2,$$

$$\underset{\text{Formène.}}{C^2H^4} + \underset{\text{Oxyde de carbone}}{C^2O^2} = \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} - H^2.$$

(1) Ce corps, que l'on n'a point encore recherché parmi les dérivés pyrogénés de l'acide tartrique, présenterait la composition de l'aldéhyde, de l'éther glycolique et de l'alcool acétylique.

D'autre part, les produits plus compliqués peuvent être dérivés des précédents, de l'aldéhyde par exemple :

$$\underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^{6}} = 3\,\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^{4}H^{4}O^{2}} - 3\,H^{2}O^{2},$$

$$\underset{\text{Phénol.}}{C^{12}H^{6}O^{2}} = 3\,\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^{4}H^{4}O^{2}} - 2\,H^{2}O^{2} - H^{2}.$$

Enfin la naphtaline se rattache peut-être à une destruction de la benzine naissante :

$$\underset{\text{Naphtaline.}}{C^{20}H^{8}} = 2\,\underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^{6}} - \underset{\text{Gaz oléfiant.}}{C^{4}H^{4}}.$$

Remarquons, d'ailleurs, que l'on expose ici ces équations pour caractériser plus nettement l'idée générale, mais sans prétendre que ce soient dans tous les cas les relations véritables qui expriment les métamorphoses. C'est à l'expérience seule qu'il appartient de préciser la nature réelle de ces dernières.

CHAPITRE II.

ACTIONS DE CONTACT ET FERMENTATIONS.

SECTION PREMIÈRE.

DES ACTIONS DE CONTACT EN GÉNÉRAL.

§ 1.

Nous avons groupé dans ce Chapitre, sous la dénomination d'*actions de contact*, un grand nombre de phénomènes très-importants, bien qu'ils aient été généralement négligés et méconnus; ils se rencontrent à chaque pas en chimie organique, et ce sont eux qui président à presque toutes les transformations de la matière dans les êtres vivants. En effet, la plupart des phénomènes chimiques s'y accomplissent sous l'influence du contact de certaines membranes et de certains tissus organisés, dont la structure délicate exclut toute réaction violente. Aussi la reproduction des principes immédiats naturels et surtout l'imitation artificielle des métamorphoses qui se développent au sein des végétaux et des animaux doivent-elles tirer leurs ressources les plus fécondes de l'emploi des actions de contact.

On justifiera par des preuves directes l'importance qu'on doit leur attribuer au point de vue synthétique, en établissant combien sont nombreux les cas où leur influence préside à l'hydratation, à la déshydratation, au dédoublement et à la modification isomérique des principes organiques, soit naturels, soit artificiels, tels que les alcools, les sucres, les essences, les carbures d'hydrogène, les corps gras neutres, les amides, les saccharides, etc.

Nous dirons d'abord quelle est la signification précise du mot *action de contact*, et à quels caractères on reconnaît les faits qui doivent être rangés dans cette catégorie. Puis nous mon-

trerons comment ces actions peuvent être conçues en général comme produites par le jeu des forces moléculaires qui déterminent les phénomènes chimiques ordinaires, mais sans préciser tout d'abord la direction exacte des métamorphoses. Avant d'aller plus loin, nous passerons en revue les principales actions de contact, en nous attachant surtout à celles que l'on observe en chimie organique, et nous terminerons en proposant une théorie nouvelle et générale, destinée à ramener l'interprétation et la prévision des effets de contact à la connaissance des effets normaux dus aux affinités proprement dites. Cette théorie s'applique avec une grande netteté à une multitude de phénomènes dont elle permet d'annoncer l'existence et la direction déterminée; et elle représente la plupart des autres avec beaucoup de vraisemblance.

§ 2.

La plupart des phénomènes chimiques résultent de l'action réciproque de deux substances distinctes, qui se transforment toutes les deux; soit qu'elles s'unissent purement et simplement, en formant un composé unique, comme il arrive dans la réaction du gaz oléfiant sur l'acide iodhydrique, ou dans celle de l'oxygène sur l'aldéhyde; soit que plusieurs corps nouveaux résultent de leur mise en œuvre, comme on l'observe dans la réaction du nitrate de baryte sur le sulfate de soude, ou dans celle de l'acide oxalique sur l'acide permanganique. Dans ces deux cas fondamentaux, aucun des êtres primitifs ne se retrouve à la fin de l'expérience dans l'état où il était d'abord; mais on obtient des substances nouvelles, formées par une association différente des mêmes éléments, et généralement telles, que l'une d'elles, au moins, renferme des corps simples empruntés aux deux principes qui ont réagi : l'éther iodhydrique contient la totalité des éléments de l'éthylène et de l'acide iodhydrique; le sulfate de baryte tire une partie de ses éléments du sulfate de soude et une autre partie du nitrate de baryte.

Cependant il n'en est point toujours ainsi : dans certains cas, un seul des deux corps mis en présence se modifie ou se décompose, tandis que l'autre se retrouve à la fin de l'expé-

rience, avec sa composition et ses propriétés primitives. Par exemple, l'eau oxygénée, au contact du bioxyde de manganèse, se décompose subitement en eau et oxygène; tandis que le bioxyde de manganèse n'éprouve aucune altération. Son concours est pourtant nécessaire; sans le bioxyde, l'autre substance serait demeurée inaltérée dans les mêmes circonstances; c'est son contact qui détermine la transformation chimique.

Des phénomènes analogues et plus variés encore peuvent se manifester, lorsque l'on met en présence trois, quatre ou un plus grand nombre de corps. Une modification dans l'état du système, une décomposition ou une combinaison se développe souvent sous l'influence de l'un de ces corps, tandis qu'elle demeurerait nulle en son absence; et cependant le corps qui détermine la réaction subsiste inaltéré, quand la métamorphose est accomplie. C'est ainsi qu'un mélange d'oxygène et d'hydrogène, mis en contact avec un fragment de platine spongieux à la température ordinaire, se combine avec détonation. Le platine n'entre point en réaction; mais sans son contact la combinaison ne s'accomplirait point.

Au lieu d'observer dans un système de trois corps des phénomènes de combinaison ou de décomposition provoquées entre deux d'entre eux par le contact du troisième, on peut obtenir des effets tout contraires. En effet, le contact d'un certain corps, qui n'entre point en réaction pour son propre compte, peut s'opposer à une décomposition qui s'opérerait sans lui, ou même empêcher la combinaison de deux autres substances d'avoir lieu dans les conditions normales de son développement. C'est ainsi que les acides étendus entravent la décomposition spontanée que l'acide cyanhydrique éprouve sous l'influence de l'eau.

Enfin le contact de certaines substances peut agir encore, quoique d'une façon moins tranchée que précédemment, en activant ou en ralentissant des actions qui se produiraient d'elles-mêmes, mais dont ce contact modifie l'accomplissement.

Une étude attentive permet de retrouver la trace de ces effets dans une multitude d'autres réactions.

Les actions de contact se manifestent notamment, quoique avec un caractère moins démonstratif, dans beaucoup de

cas où le corps agissant par contact se modifie et se décompose pour son propre compte, en même temps qu'il exerce son action caractéristique. Ainsi l'eau oxygénée se détruit subitement au contact de l'oxyde d'argent; mais, en même temps, l'oxyde d'argent se résout de son côté en argent et en oxygène. Les décompositions simultanées de l'eau oxygénée et de l'oxyde d'argent, sont provoquées l'une par l'autre, et cependant elles s'opèrent séparément, en fournissant chacune des produits tout à fait indépendants. C'est là ce qui ne laisse aucun doute sur le caractère véritable du phénomène.

Enfin il peut arriver que le corps agissant par contact contracte en même temps quelque combinaison, soit avec le corps dont il a déterminé la modification, soit avec les produits de la réaction qu'il a provoquée. Ce sont les cas les plus obscurs, ceux dont l'interprétation peut être le plus facilement mise en doute, si l'on ne s'attache avec une grande sincérité à saisir la physionomie réelle des phénomènes. Néanmoins, ce qui distingue encore ici l'action de contact de l'action chimique ordinaire, c'est que le corps agissant par contact n'intervient pas sous un poids équivalent vis-à-vis des autres corps qu'il modifie; de plus, la combinaison secondaire qui peut se former n'est point d'une nature telle, qu'elle serve d'intermédiaire et qu'elle transmette successivement l'action à la totalité de la masse. Un poids très-petit du premier corps suffit en général pour déterminer la métamorphose d'un poids infiniment plus considérable des autres composés; souvent même la transformation opérée sous l'influence d'une proportion déterminée du premier corps est presque illimitée.

§ 3.

Si les actions de contact constituent une catégorie tout à fait distincte des actions que provoquent les affinités ordinaires, ce n'est pas une raison pour les regarder comme inexplicables par l'intervention des forces moléculaires générales, auxquelles on attribue les mutations chimiques. En un mot, il n'est pas nécessaire de faire intervenir ici une force nouvelle, irréductible avec celles qui provoquent les combinaisons et les décompositions ordinaires, et se manifestant exclusivement par les

actions de contact. Nous allons montrer en effet comment on peut concevoir les résultats des actions de contact, sans avoir recours à d'autres considérations, si ce n'est à celles qui se tirent de la notion même de l'affinité et des forces moléculaires. Dans ce premier exposé, nous nous bornerons d'ailleurs à rendre compte des faits d'une manière générale et sans hypothèse, réservant pour plus tard des explications plus précises, mais aussi plus conjecturales. A cette fin, énumérons successivement les cas les plus essentiels : ils comprennent des modifications isomériques, des décompositions et des combinaisons ; les effets varient, suivant que l'on envisage un système formé par deux substances seulement, ou bien un système constitué par trois substances ou par un plus grand nombre.

I. *Système formé par deux substances.* — Deux corps quelconques étant donnés et mis en contact par voie de juxtaposition, de mélange intime, de dissolution, etc., ils exercent d'abord l'un sur l'autre une réaction purement physique, qui se traduit par des effets d'attraction ou de répulsion, de polarisation électrique, magnétique, etc. Par suite, les distances relatives et la distribution de leurs particules sont en général changées : les deux corps éprouvent une modification moléculaire.

Si chacun d'eux se trouve dans des conditions d'équilibre suffisamment stables, cette modification n'entraîne aucune transformation permanente ; dès qu'on les sépare, ils reprennent leur état primitif. C'est le cas du fer doux soumis à l'influence d'un aimant. Mais il peut en être autrement. Deux ordres d'effets permanents peuvent se développer, savoir des modifications dans les propriétés, sans changement dans la composition, ou bien des phénomènes de décomposition. Signalons avec plus de détails les caractères généraux qui s'observent dans ces divers changements.

1°. Souvent l'un des deux corps, sinon tous les deux, acquiert sous l'influence de l'autre un nouvel état d'équilibre, plus ou moins stable, et qui peut être susceptible de persister après la séparation. C'est ce qui arrive à l'acier maintenu pendant quelque temps au contact d'un aimant. Tel est également, au point de vue chimique, le cas d'un corps modifié isomériquement au contact d'une autre substance, avec laquelle il ne

contracte aucune combinaison. Ainsi le soufre insoluble se transforme en soufre octaédrique, au contact de l'hydrogène sulfuré; ainsi encore l'essence de térébenthine se modifie isomériquement à 100 degrés, au contact des acides citrique, borique et autres, qu'elle ne dissout pas, et au contact de l'acide acétique, avec lequel elle se mélange intimement, etc.

On conçoit que de telles modifications, pour devenir permanentes, exigent d'ordinaire que le contact des deux corps soit continué pendant un espace de temps suffisant. L'acier n'acquiert complétement son état d'aimantation qu'après un contact très-prolongé avec un autre aimant; le soufre insoluble ne devient soufre octaédrique en totalité qu'après un ou deux jours de contact avec l'hydrogène sulfuré. La lenteur des effets pourrait être attribuée dans ces deux cas à la structure solide de l'aimant et du soufre. Mais cette lenteur dans les résultats ne saurait dépendre de l'arrangement solide que présente le corps modifié, toutes les fois qu'il s'agit de substances liquides, telles que l'essence de térébenthine. Ce carbure se modifie graduellement et successivement, alors même qu'il est intimement mêlé avec l'acide acétique qui le modifie.

Le corps modifié isomériquement peut offrir des affinités nouvelles vis-à-vis des autres corps et manifester certaines réactions qu'il ne présentait pas, avant d'avoir éprouvé le contact de la substance modificatrice. Par exemple, le soufre octaédrique est plus difficile à oxyder que le soufre insoluble, et il est au contraire plus facile à combiner avec le mercure. L'essence modifiée ne possède plus la même aptitude à former de l'hydrate et du chlorhydrate cristallisés, etc.

2°. Les changements survenus dans l'état moléculaire des corps mis en contact peuvent aller plus loin qu'une simple modification isomérique de l'un d'entre eux. En effet, leur contact modifie nécessairement la loi d'action réciproque qui tient leurs éléments assemblés; par suite on conçoit que ce contact détermine leur dissociation et provoque telle décomposition qui n'aurait pas eu lieu autrement, toutes choses égales d'ailleurs.

Dans d'autres cas, la même cause agira en sens contraire et augmentera la stabilité du système.

II. *Système formé par trois substances ou par un plus grand*

nombre. — Des effets analogues peuvent se développer, par suite des actions mutuelles d'un système formé par trois substances distinctes. Dans un tel système, la loi de l'action intermoléculaire des éléments de chacun des corps mis en contact se trouvera modifiée sous l'influence des deux autres, envisagés séparément ou simultanément : par suite, ce corps pourra éprouver une transformation isomérique, ou subir une décomposition, double phénomène qui rentre dans les cas précédemment exposés.

Mais il peut aussi se développer un effet propre à ce nouveau système, à savoir que l'un des trois corps détermine l'action réciproque des deux autres; d'où résulteront des combinaisons et des métamorphoses qui n'auraient pas pris naissance sans l'intervention du troisième corps. Voilà comment le platine détermine la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène.

C'est ici que viennent se ranger les phénomènes dans lesquels un corps entrant en réaction vis-à-vis d'un second corps, détermine la transformation d'un troisième, auquel il ne cède rien par lui-même. Le troisième corps demeurerait inaltéré, s'il était seul, mais il devient propre à se métamorphoser de son côté, en vertu d'une sorte de propagation de l'ébranlement moléculaire du premier.

Tel est le cas du système formé par le chlore, le gaz oléfiant et l'acide sulfureux. L'acide sulfureux sec n'est pas attaqué par le chlore et ne s'y combine dans aucune condition connue; mais l'union du gaz oléfiant avec le chlore détermine la combinaison simultanée de l'acide sulfureux avec ce même chlore, et la formation de l'oxychlorure sulfurique.

C'est également ce qui arrive dans un système formé par l'alcool, l'acide chlorhydrique et l'acide stéarique. L'éther stéarique ne prendra pas naissance si l'on se borne à faire réagir ses deux composants, pris isolément et à la température de 100 degrés. Mais si l'on fait intervenir l'acide chlorhydrique, en même temps que cet acide et l'alcool s'unissent pour former de l'éther chlorhydrique, l'acide stéarique, de son côté, contracte avec l'alcool une combinaison.

Ici nous passons par degrés successifs des phénomènes dus au contact, à ceux qui résultent du jeu normal des affinités proprement dites.

Dans les développements qui précèdent, on voit des modifications isomériques, des décompositions et des combinaisons, tantôt provoquées, tantôt entravées par certaines actions de contact : cela suffit pour montrer d'une manière générale comment ces actions peuvent être ramenées au jeu des forces qui produisent les métamorphoses physiques et chimiques proprement dites. En définitive, leurs effets ne sont ni plus ni moins obscurs que les phénomènes dus aux affinités ordinaires. Les uns et les autres s'expliquent par des analogies générales du même ordre, mais sans se prêter davantage jusqu'à présent à l'application précise des théories de la dynamique.

Avant d'aller plus loin, et pour mettre dans tout son jour le point de vue auquel on s'attache ici, il est nécessaire de résoudre une objection qui a souvent été opposée à toute explication directe des actions de contact. Elle concerne la propriété que possèdent certains corps, agissant par contact, de provoquer la métamorphose d'un poids pour ainsi dire illimité des autres corps. Cette propriété a été parfois regardée comme chimérique et assimilée au mouvement perpétuel. Mais il est facile de prouver qu'une telle comparaison n'est nullement fondée.

En effet, l'étude des cas dans lesquels s'exercent les actions de contact permet en général de répondre à l'objection d'une manière toute naturelle. Soit, par exemple, le platine déterminant la combinaison d'une proportion illimitée d'oxygène et d'hydrogène. Cette action peut offrir un triple caractère :

1°. La totalité de l'oxygène et de l'hydrogène est mise en jeu du premier coup. Dans cette circonstance, la combinaison provoquée sur un point, en vertu d'un travail mécanique limité, développe une chaleur suffisante pour enflammer toute la masse.

2°. On fait arriver sur le platine un courant gazeux d'oxygène et d'hydrogène mélangés. Le platine provoque la combinaison des premières parties; il s'échauffe, par suite de l'effet même qu'il produit, et il devient de plus en plus apte à continuer l'action sur les autres portions du mélange, à mesure qu'elles viennent en contact avec lui.

3°. Enfin, on peut ne faire arriver à la fois sur le platine qu'une proportion limitée d'oxygène et d'hydrogène. Le métal détermine la combinaison des deux gaz et l'on attend que la

chaleur produite se soit dissipée, avant de faire agir le platine sur une nouvelle proportion d'oxygène et d'hydrogène. Dans ces conditions comme dans les précédentes l'action du platine peut continuer indéfiniment, et on voit clairement pourquoi son activité ne s'épuise pas. C'est parce que l'état du système formé par l'oxygène, l'hydrogène et le platine ne se retrouve pas à la fin de l'expérience dans l'état où il était au commencement. Il y a eu transformation de quelques-uns de ses éléments et production de chaleur, c'est-à-dire de travail. Dès lors, il n'est point surprenant que l'un des trois corps conserve son état et son aptitude à provoquer indéfiniment la réaction par son contact.

§ 4.

Nous allons maintenant exposer avec plus de détails les principaux phénomènes dus aux actions de contact. Afin d'en mieux marquer les caractères, nous classerons ces phénomènes d'après les influences qui président à leur accomplissement.

A ce point de vue, les actions de contact peuvent se développer dans trois conditions très-différentes, savoir :

1°. Sous l'influence des corps poreux et généralement sous des influences dont le caractère est surtout physique;

2°. Sous l'influence des acides et généralement sous des influences qui présentent un caractère chimique ;

3°. Sous l'influence des tissus et des principes azotés qui ont appartenu à l'organisation vivante : ce sont les fermentations.

On va résumer les faits principaux compris dans ces trois catégories.

SECTION II.

ACTIONS DE CONTACT DÉTERMINÉES PAR LES CORPS POREUX ET ANALOGUES.

———

§ 1.

Les phénomènes de contact les plus simples en apparence sont ceux qui résultent d'actions purement physiques, et par-

ièrement ceux qui concernent l'influence des corps poreux rès-divisés, pour déterminer des combinaisons, ou des mpositions. Ici, le corps qui provoque l'action ne possède ne tendance à se combiner, soit aux corps primitifs, soit à qu'un des produits de leur réaction. Il agit surtout en 1 de son état physique, et son action semble souvent ré- ;r du jeu de forces moléculaires plus générales que celles se manifestent par les affinités électives.

ur montrer quel rôle les influences dont il s'agit jouent les recherches synthétiques, il suffira de rappeler que l'influence du platine les alcools et les aldéhydes s'oxy- et que l'on produit ainsi les acides acétique et valé- e. De même, avec l'alcool cinnamique, on forme son ayde, c'est-à-dire l'essence de cannelle; avec le camphène, roduit le camphre ordinaire, etc. La fabrication du vinaigre, noyen du vin, repose en grande partie sur une oxydation ogue, provoquée par des corps poreux d'origine organique. a des réactions du même ordre paraissent se développer inuellement au sein des tissus des êtres vivants.

diquons successivement les phénomènes de combinaison décomposition les plus tranchés parmi ceux qui résultent influences dont il s'agit; puis nous signalerons leur rôle une multitude d'effets tout aussi importants, mais dans uels il offre un caractère moins décisif.

§ 2.

Combinaisons.—On peut citer les faits relatifs à l'influence latine. Ce sont surtout des phénomènes d'oxydation.

n sait, par exemple, comment en chimie minérale ce métal rmine la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène, ne à la température ordinaire; celle de l'oxygène et de ide sulfureux; celle de l'oxygène et de l'ammoniaque, etc. e platine provoque également l'oxydation des matières or- iques; il détermine ce résultat à une température beaucoup ins élevée que celle qui serait nécessaire pour les unir à ygène quand elles sont isolées; enfin cette oxydation donne ssance à des produits plus réguliers.

'est ainsi que l'alcool et l'éther, au contact du platine, ab-

sorbent l'oxygène et se changent en aldéhyde, puis en acide acétique; non sans un dégagement de chaleur considérable, attesté par les phénomènes de la lampe sans flamme. Tous les alcools, en présence de l'oxygène et du platine, soit à froid, soit à une température comprise au-dessous de 100 degrés, se changent régulièrement dans les aldéhydes, puis dans les acides correspondants.

2. Tant que l'on ne dépasse point ce degré de chaleur, la métamorphose est simple et l'hydrogène seul est brûlé. A une température plus haute, l'oxydation devient plus profonde et plus complète.

En présence du platine, l'acide tartrique et l'oxygène fournissent de l'acide carbonique dès 160 degrés. A 250 degrés, la combustion de l'acide tartrique s'opère presque intégralement. Le beurre, la cire, l'acide stéarique fournissent, dès 100 degrés, de l'acide carbonique; à 200 degrés, leur combustion est totale. S'ils sont chauffés d'avance à 200 degrés, l'acide stéarique et la cire s'oxydent si vivement en présence du platine, qu'ils prennent feu dans l'oxygène (1).

3. Tous ces phénomènes se produisent d'autant mieux, que le platine est plus divisé : le noir de platine, c'est-à-dire le platine pulvérulent, et amené à un degré d'atténuation extrême, est surtout énergique; le platine spongieux est aussi fort actif; le platine en lames lui-même jouit d'une efficacité analogue, quoique moins caractérisée, sous cette seule condition que sa surface soit parfaitement nette.

4. Si l'action qu'exerce le platine pour déterminer des phénomènes d'oxydation est particulièrement efficace, elle n'est cependant point un fait isolé. Des effets analogues, quoique moins prononcés, peuvent être provoqués par un grand nombre d'autres substances. L'or, l'argent, la plupart des métaux et même la plupart des corps solides produisent la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène à une température plus basse que celle à laquelle elle aurait lieu normalement. L'or notamment se rapproche, à certains égards, du platine, sous ce point de vue. Mais les actions des métaux et des corps so-

(1) Millon et Reiset, *Comptes rendus*, t. XVI, p. 1190; 1843.

les n'ont guère été étudiées jusqu'ici vis-à-vis des substances ganiques, à l'exception de quelques faits relatifs à la pierre once et au charbon.

5. La pierre ponce détermine la combinaison de l'oxygène des matières organiques à une température inférieure à elle de leur combustion normale. Sous son influence, dès oo degrés, les vapeurs d'alcool et d'acide acétique absorbent oxygène et fournissent des gaz.

6. Le charbon absorbe à froid les matières odorantes et, dans certains cas, détermine leur oxydation par l'oxygène de l'air. Il détermine également à froid la combinaison de certains gaz, après les avoir condensés.

Enfin, et ces phénomènes touchent aux précédents, les substances condensées par les affinités dites capillaires, à la surface des tissus organiques, et notamment les sels, les matières colorantes, etc., peuvent y contracter des combinaisons réciproques qui ne se seraient point produites autrement.

7. L'influence exercée par les corps poreux, pour provoquer combinaison et surtout l'oxydation, a été attribuée d'ordinaire la propriété que ces corps possèdent de condenser les gaz et oxygène à leur surface. Sans nier l'influence de cette condensation, il est bon d'observer qu'elle ne suffit pas pour expliquer e phénomène; car on peut comprimer à 150 atmosphères un mélange d'oxygène et d'hydrogène, sans déterminer leur combinaison, pourvu que l'on ait soin d'éviter la chaleur dégagée par une compression trop brusque.

L'influence du platine et des corps analogues ne s'exerce donc pas simplement parce qu'ils condensent et compriment les gaz à leur surface; mais elle opère probablement en modifiant la loi des actions intermoléculaires.

Deux causes peuvent intervenir ici : la masse du platine, plus grande que celle d'aucun autre corps sous l'unité de volume, et surtout les conditions de polarité toutes spéciales dans lesquelles le platine semble se placer vis-à-vis des gaz condensés et de divers autres corps. C'est l'inaltérabilité du platine qui permettrait à cette polarité de se manifester par des effets tout particuliers, comparables à ceux des affinités virtuelles dont il sera question tout à l'heure. Beaucoup d'autres corps offriraient sans doute des effets du même ordre, s'ils n'étaient

d'abord attaqués eux-mêmes par l'oxygène ou par les gaz condensés à leur surface.

L'action analogue de l'or et des métaux voisins dont la densité et l'inaltérabilité se rapprochent de celles du platine, vient à l'appui de cette opinion.

§ 3.

Décompositions. — Au lieu de provoquer des combinaisons, les corps poreux ou pulvérulents peuvent jouer le rôle d'agents de décomposition.

Le platine, par exemple, détermine à froid le dédoublement de l'eau oxygénée en eau et en oxygène. Le bioxyde de manganèse produit le même effet avec plus de promptitude encore : il en est de même de la fibrine et d'un grand nombre d'autres substances.

On reviendra plus loin sur ces faits, dont la plupart semblent rentrer dans la catégorie des actions de contact déterminées par des agents chimiques proprement dits.

La pierre ponce peut également provoquer la décomposition des corps auxquels elle est mélangée; avec son concours, la métamorphose s'opère d'une manière plus simple, plus régulière, et à une température plus basse. C'est ce qui arrive, par exemple, dans la résolution de l'acide benzoïque en acide carbonique et benzine. Mais dans ces circonstances, l'influence de la pierre ponce se borne peut-être à régulariser l'action de la chaleur.

§ 4.

1. *Effets divers.* — Des effets analogues, de nature très-diverse, et plus ou moins caractérisés, se produisent sans cesse dans nos expériences; car ils résultent nécessairement de l'intervention des parois des vases dans lesquels on opère, et de celle des précipités et des cristaux qui se développent au sein des dissolutions. Mais ils sont assez peu prononcés pour passer généralement inaperçus, si ce n'est dans le cas des combinaisons instables, dont le moindre ébranlement détermine la destruction. On les retrouve, par exemple, dans la décomposition des fulminates, des azotures métalliques, du chlorure

de l'iodure d'azote, etc., tous corps dont la stabilité est ·uite sous certaines influences, tandis que certaines autres courent à l'assurer.

. Des phénomènes de même espèce s'observent dans plu- ırs métamorphoses isomériques spontanées, par exemple, s celle de l'acide cyanique en un corps polymère plus con- sé.

. C'est également dans cet ordre de phénomènes que l'on ranger les causes qui font cesser la sursaturation des dis- ıtions salines, alors qu'elles se détruisent subitement sous luence du contact de l'air extérieur, d'un corps solide et out d'un cristal formé par la substance même qui se trouve lissolution.

armi ces effets, l'un des plus singuliers et des plus carac- stiques est relatif à l'influence de l'air (1). Une dissolution ıulfate de soude sursaturée peut être conservée pendant ıtemps sous une cloche pleine d'air ou dans une fiole bou- e. Vient-on à la mettre en contact avec l'espace illimité de nosphère ambiant, elle cristallise subitement; mais si l'air éalablement traversé un tube long et étroit, et surtout si le e est rempli d'une substance propre à tamiser l'air, ce gaz plus la même efficacité et demeure souvent incapable de e cesser la sursaturation.

es mêmes effets de sursaturation se présentent à chaque en chimie organique; mais ils y sont souvent beaucoup ı prononcés et plus difficiles à faire cesser. Cette difficulté ne est l'un des principaux obstacles qui entravent la cris- sation des principes sucrés, et généralement des substances -solubles. Peut-être un jour trouvera-t-on l'explication de ordre de faits dans une étude plus approfondie des phé- nènes électriques qui se développent au moment où les ps entrent en contact les uns avec les autres.

Loewel, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 176.

SECTION III.

ACTIONS DE CONTACT PRODUITES SOUS L'INFLUENCE DES ACIDES ET ACTIONS ANALOGUES.

§ 1.

Ce qui caractérise les actions de contact produites sous l'influence des acides et les actions analogues, c'est qu'elles sont indépendantes de l'état physique des substances actives. Que ces dernières soient solides, liquides ou gazeuses, qu'elles soient solubles ou non dans les milieux où le corps altérable se trouve contenu, l'action de contact se développe également et elle se manifeste avec les mêmes caractères fondamentaux. En général, elle est surtout exercée par les corps qui ont une tendance prononcée à remplir une fonction chimique déterminée : les acides, les chlorures métalliques et terreux, les alcalis, enfin les agents d'oxydation, tels sont les corps qui jouent spécialement un rôle dans les actions de contact dont il s'agit.

Les effets généraux développés sous leur influence sont les suivants :

1°. Modifications isomériques;
2°. Combinaisons;
3°. Décompositions;
4°. Accroissement ou diminution de stabilité.

On va passer en revue ces divers phénomènes; on signalera ensuite les métamorphoses secondaires dues aux affinités proprement dites et qui apparaissent parfois simultanément; enfin on tâchera de montrer comment l'explication des actions de contact produites sous l'influence des acides et celle des actions analogues peut se ramener à l'intervention des mêmes forces qui déterminent les affinités et les réactions chimiques ordinaires.

§ 2.

Modifications isomériques.

1. Dans cet ordre de phénomènes, citons d'abord, comme caractéristiques, diverses observations de chimie minérale, et

ut les changements d'un corps simple, le soufre. Tantôt ufre octaédrique devient du soufre insoluble sous l'in- ce de l'acide nitrique bouillant; tantôt, au contraire, le e insoluble devient du soufre octaédrique au contact des s et de l'hydrogène sulfuré. L'action de cette dernière ance est particulièrement décisive, parce qu'elle modifie talité du soufre insoluble, sans entrer en combinaison aucune portion de ce corps simple (1).

Des phénomènes du même ordre se retrouvent en chimie ique. On a dit plus haut comment l'essence de térében- , c'est-à-dire un carbure d'hydrogène, est modifiée iso- quement lorsqu'on la maintient pendant longtemps en ct avec certains corps auxquels elle ne se combine point vent même qu'elle ne dissout pas : tels sont les acides que, tartrique, citrique, borique, qui modifient l'essence a température de 100 degrés, sans s'y combiner et sans ssoudre; l'acide acétique, qui la modifie dans les mêmes tions, sans s'y combiner, mais en se mélangeant avec elle. sont encore les chlorures de zinc, de calcium, de stron- enfin le fluorure de calcium, lesquels activent la trans- ition spontanée que cette essence éprouve vers 250 de- sous la seule influence de la chaleur (2).

ssence du pin austral, isomérique avec l'essence de téré- ine ordinaire ou essence du pin maritime, est modifiée s mêmes agents, dans les mêmes conditions et avec les es caractères essentiels. L'essence de citron, autre carbure érique, se modifie également sous l'influence des mêmes s, mais avec plus de lenteur et de difficulté. Beaucoup res carbures d'hydrogène paraissent susceptibles d'être fiés d'une manière analogue.

utes ces modifications se traduisent par certains change- s dans les propriétés physiques et chimiques qui seront és dans le Chapitre relatif à l'isomérie. Rappelons encore es effets dont il s'agit sont progressifs et se développent

---

ERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLIX, p. 436, 440; 1857; ptes rendus, t. XLVI, p. 575; 1858.

ERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 39.

chaleur produite se soit dissipée, avant de faire agir le platine sur une nouvelle proportion d'oxygène et d'hydrogène. Dans ces conditions comme dans les précédentes l'action du platine peût continuer indéfiniment, et on voit clairement pourquoi son activité ne s'épuise pas. C'est parce que l'état du système formé par l'oxygène, l'hydrogène et le platine ne se retrouve pas à la fin de l'expérience dans l'état où il était au commencement. Il y a eu transformation de quelques-uns de ses éléments et production de chaleur, c'est-à-dire de travail. Dès lors, il n'est point surprenant que l'un des trois corps conserve son état et son aptitude à provoquer indéfiniment la réaction par son contact.

§ 4.

Nous allons maintenant exposer avec plus de détails les principaux phénomènes dus aux actions de contact. Afin d'en mieux marquer les caractères, nous classerons ces phénomènes d'après les influences qui président à leur accomplissement.

A ce point de vue, les actions de contact peuvent se développer dans trois conditions très-différentes, savoir :

1°. Sous l'influence des corps poreux et généralement sous des influences dont le caractère est surtout physique;

2°. Sous l'influence des acides et généralement sous des influences qui présentent un caractère chimique;

3°. Sous l'influence des tissus et des principes azotés qui ont appartenu à l'organisation vivante : ce sont les fermentations.

On va résumer les faits principaux compris dans ces trois catégories.

SECTION II.

ACTIONS DE CONTACT DÉTERMINÉES PAR LES CORPS POREUX ET ANALOGUES.

---

§ 1.

Les phénomènes de contact les plus simples en apparence sont ceux qui résultent d'actions purement physiques, et par-

ticulièrement ceux qui concernent l'influence des corps poreux ou très-divisés, pour déterminer des combinaisons, ou des décompositions. Ici, le corps qui provoque l'action ne possède aucune tendance à se combiner, soit aux corps primitifs, soit à quelqu'un des produits de leur réaction. Il agit surtout en vertu de son état physique, et son action semble souvent résulter du jeu de forces moléculaires plus générales que celles qui se manifestent par les affinités électives.

Pour montrer quel rôle les influences dont il s'agit jouent dans les recherches synthétiques, il suffira de rappeler que sous l'influence du platine les alcools et les aldéhydes s'oxydent et que l'on produit ainsi les acides acétique et valérique. De même, avec l'alcool cinnamique, on forme son aldéhyde, c'est-à-dire l'essence de cannelle; avec le camphène, on produit le camphre ordinaire, etc. La fabrication du vinaigre, au moyen du vin, repose en grande partie sur une oxydation analogue, provoquée par des corps poreux d'origine organique. Enfin des réactions du même ordre paraissent se développer continuellement au sein des tissus des êtres vivants.

Indiquons successivement les phénomènes de combinaison et de décomposition les plus tranchés parmi ceux qui résultent des influences dont il s'agit; puis nous signalerons leur rôle dans une multitude d'effets tout aussi importants, mais dans lesquels il offre un caractère moins décisif.

§ 2.

1. *Combinaisons.*—On peut citer les faits relatifs à l'influence du platine. Ce sont surtout des phénomènes d'oxydation.

On sait, par exemple, comment en chimie minérale ce métal détermine la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène, même à la température ordinaire; celle de l'oxygène et de l'acide sulfureux; celle de l'oxygène et de l'ammoniaque, etc.

Le platine provoque également l'oxydation des matières organiques; il détermine ce résultat à une température beaucoup moins élevée que celle qui serait nécessaire pour les unir à l'oxygène quand elles sont isolées; enfin cette oxydation donne naissance à des produits plus réguliers.

C'est ainsi que l'alcool et l'éther, au contact du platine, ab-

sorbent l'oxygène et se changent en aldéhyde, puis en acide acétique; non sans un dégagement de chaleur considérable, attesté par les phénomènes de la lampe sans flamme. Tous les alcools, en présence de l'oxygène et du platine, soit à froid, soit à une température comprise au-dessous de 100 degrés, se changent régulièrement dans les aldéhydes, puis dans les acides correspondants.

2. Tant que l'on ne dépasse point ce degré de chaleur, la métamorphose est simple et l'hydrogène seul est brûlé. A une température plus haute, l'oxydation devient plus profonde et plus complète.

En présence du platine, l'acide tartrique et l'oxygène fournissent de l'acide carbonique dès 160 degrés. A 250 degrés, la combustion de l'acide tartrique s'opère presque intégralement. Le beurre, la cire, l'acide stéarique fournissent, dès 100 degrés, de l'acide carbonique; à 200 degrés, leur combustion est totale. S'ils sont chauffés d'avance à 200 degrés, l'acide stéarique et la cire s'oxydent si vivement en présence du platine, qu'ils prennent feu dans l'oxygène (1).

3. Tous ces phénomènes se produisent d'autant mieux, que le platine est plus divisé : le noir de platine, c'est-à-dire le platine pulvérulent, et amené à un degré d'atténuation extrême, est surtout énergique; le platine spongieux est aussi fort actif; le platine en lames lui-même jouit d'une efficacité analogue, quoique moins caractérisée, sous cette seule condition que sa surface soit parfaitement nette.

4. Si l'action qu'exerce le platine pour déterminer des phénomènes d'oxydation est particulièrement efficace, elle n'est cependant point un fait isolé. Des effets analogues, quoique moins prononcés, peuvent être provoqués par un grand nombre d'autres substances. L'or, l'argent, la plupart des métaux et même la plupart des corps solides produisent la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène à une température plus basse que celle à laquelle elle aurait lieu normalement. L'or notamment se rapproche, à certains égards, du platine, sous ce point de vue. Mais les actions des métaux et des corps so-

(1) Millon et Reiset, *Comptes rendus*, t. XVI, p. 1190; 1843.

lides n'ont guère été étudiées jusqu'ici vis-à-vis des substances organiques, à l'exception de quelques faits relatifs à la pierre ponce et au charbon.

5. La pierre ponce détermine la combinaison de l'oxygène et des matières organiques à une température inférieure à celle de leur combustion normale. Sous son influence, dès 300 degrés, les vapeurs d'alcool et d'acide acétique absorbent l'oxygène et fournissent des gaz.

6. Le charbon absorbe à froid les matières odorantes et, dans certains cas, détermine leur oxydation par l'oxygène de l'air. Il détermine également à froid la combinaison de certains gaz, après les avoir condensés.

Enfin, et ces phénomènes touchent aux précédents, les substances condensées par les affinités dites capillaires, à la surface des tissus organiques, et notamment les sels, les matières colorantes, etc., peuvent y contracter des combinaisons réciproques qui ne se seraient point produites autrement.

7. L'influence exercée par les corps poreux, pour provoquer la combinaison et surtout l'oxydation, a été attribuée d'ordinaire à la propriété que ces corps possèdent de condenser les gaz et l'oxygène à leur surface. Sans nier l'influence de cette condensation, il est bon d'observer qu'elle ne suffit pas pour expliquer le phénomène; car on peut comprimer à 150 atmosphères un mélange d'oxygène et d'hydrogène, sans déterminer leur combinaison, pourvu que l'on ait soin d'éviter la chaleur dégagée par une compression trop brusque.

L'influence du platine et des corps analogues ne s'exerce donc pas simplement parce qu'ils condensent et compriment les gaz à leur surface; mais elle opère probablement en modifiant la loi des actions intermoléculaires.

Deux causes peuvent intervenir ici : la masse du platine, plus grande que celle d'aucun autre corps sous l'unité de volume, et surtout les conditions de polarité toutes spéciales dans lesquelles le platine semble se placer vis-à-vis des gaz condensés et de divers autres corps. C'est l'inaltérabilité du platine qui permettrait à cette polarité de se manifester par des effets tout particuliers, comparables à ceux des affinités virtuelles dont il sera question tout à l'heure. Beaucoup d'autres corps offriraient sans doute des effets du même ordre, s'ils n'étaient

d'abord attaqués eux-mêmes par l'oxygène ou par les gaz condensés à leur surface.

L'action analogue de l'or et des métaux voisins dont la densité et l'inaltérabilité se rapprochent de celles du platine, vient à l'appui de cette opinion.

§ 3.

Décompositions.—Au lieu de provoquer des combinaisons, les corps poreux ou pulvérulents peuvent jouer le rôle d'agents de décomposition.

Le platine, par exemple, détermine à froid le dédoublement de l'eau oxygénée en eau et en oxygène. Le bioxyde de manganèse produit le même effet avec plus de promptitude encore; il en est de même de la fibrine et d'un grand nombre d'autres substances.

On reviendra plus loin sur ces faits, dont la plupart semblent rentrer dans la catégorie des actions de contact déterminées par des agents chimiques proprement dits.

La pierre ponce peut également provoquer la décomposition des corps auxquels elle est mélangée; avec son concours, la métamorphose s'opère d'une manière plus simple, plus régulière, et à une température plus basse. C'est ce qui arrive, par exemple, dans la résolution de l'acide benzoïque en acide carbonique et benzine. Mais dans ces circonstances, l'influence de la pierre ponce se borne peut-être à régulariser l'action de la chaleur.

§ 4.

1. *Effets divers.* — Des effets analogues, de nature très-diverse, et plus ou moins caractérisés, se produisent sans cesse dans nos expériences; car ils résultent nécessairement de l'intervention des parois des vases dans lesquels on opère, et de celle des précipités et des cristaux qui se développent au sein des dissolutions. Mais ils sont assez peu prononcés pour passer généralement inaperçus, si ce n'est dans le cas des combinaisons instables, dont le moindre ébranlement détermine la destruction. On les retrouve, par exemple, dans la décomposition des fulminates, des azotures métalliques, du chlorure

et de l'iodure d'azote, etc., tous corps dont la stabilité est détruite sous certaines influences, tandis que certaines autres concourent à l'assurer.

2. Des phénomènes de même espèce s'observent dans plusieurs métamorphoses isomériques spontanées, par exemple, dans celle de l'acide cyanique en un corps polymère plus condensé.

3. C'est également dans cet ordre de phénomènes que l'on doit ranger les causes qui font cesser la sursaturation des dissolutions salines, alors qu'elles se détruisent subitement sous l'influence du contact de l'air extérieur, d'un corps solide et surtout d'un cristal formé par la substance même qui se trouve en dissolution.

Parmi ces effets, l'un des plus singuliers et des plus caractéristiques est relatif à l'influence de l'air (1). Une dissolution de sulfate de soude sursaturée peut être conservée pendant longtemps sous une cloche pleine d'air ou dans une fiole bouchée. Vient-on à la mettre en contact avec l'espace illimité de l'atmosphère ambiant, elle cristallise subitement; mais si l'air a préalablement traversé un tube long et étroit, et surtout si le tube est rempli d'une substance propre à tamiser l'air, ce gaz n'a plus la même efficacité et demeure souvent incapable de faire cesser la sursaturation.

Les mêmes effets de sursaturation se présentent à chaque pas en chimie organique; mais ils y sont souvent beaucoup plus prononcés et plus difficiles à faire cesser. Cette difficulté même est l'un des principaux obstacles qui entravent la cristallisation des principes sucrés, et généralement des substances très-solubles. Peut-être un jour trouvera-t-on l'explication de cet ordre de faits dans une étude plus approfondie des phénomènes électriques qui se développent au moment où les corps entrent en contact les uns avec les autres.

---

(1) LOEWEL, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 176, 1853.

SECTION III.

ACTIONS DE CONTACT PRODUITES SOUS L'INFLUENCE DES ACIDES ET ACTIONS ANALOGUES.

§ 1.

Ce qui caractérise les actions de contact produites sous l'influence des acides et les actions analogues, c'est qu'elles sont indépendantes de l'état physique des substances actives. Que ces dernières soient solides, liquides ou gazeuses, qu'elles soient solubles ou non dans les milieux où le corps altérable se trouve contenu, l'action de contact se développe également et elle se manifeste avec les mêmes caractères fondamentaux. En général, elle est surtout exercée par les corps qui ont une tendance prononcée à remplir une fonction chimique déterminée : les acides, les chlorures métalliques et terreux, les alcalis, enfin les agents d'oxydation, tels sont les corps qui jouent spécialement un rôle dans les actions de contact dont il s'agit.

Les effets généraux développés sous leur influence sont les suivants :

1°. Modifications isomériques;

2°. Combinaisons;

3°. Décompositions;

4°. Accroissement ou diminution de stabilité.

On va passer en revue ces divers phénomènes; on signalera ensuite les métamorphoses secondaires dues aux affinités proprement dites et qui apparaissent parfois simultanément; enfin on tâchera de montrer comment l'explication des actions de contact produites sous l'influence des acides et celle des actions analogues peut se ramener à l'intervention des mêmes forces qui déterminent les affinités et les réactions chimiques ordinaires.

§ 2.

Modifications isomériques.

1. Dans cet ordre de phénomènes, citons d'abord, comme caractéristiques, diverses observations de chimie minérale, et

surtout les changements d'un corps simple, le soufre. Tantôt le soufre octaédrique devient du soufre insoluble sous l'influence de l'acide nitrique bouillant; tantôt, au contraire, le soufre insoluble devient du soufre octaédrique au contact des alcalis et de l'hydrogène sulfuré. L'action de cette dernière substance est particulièrement décisive, parce qu'elle modifie la totalité du soufre insoluble, sans entrer en combinaison avec aucune portion de ce corps simple (1).

2. Des phénomènes du même ordre se retrouvent en chimie organique. On a dit plus haut comment l'essence de térébenthine, c'est-à-dire un carbure d'hydrogène, est modifiée isomériquement lorsqu'on la maintient pendant longtemps en contact avec certains corps auxquels elle ne se combine point et souvent même qu'elle ne dissout pas : tels sont les acides oxalique, tartrique, citrique, borique, qui modifient l'essence dès la température de 100 degrés, sans s'y combiner et sans s'y dissoudre; l'acide acétique, qui la modifie dans les mêmes conditions, sans s'y combiner, mais en se mélangeant avec elle. Tels sont encore les chlorures de zinc, de calcium, de strontium, enfin le fluorure de calcium, lesquels activent la transformation spontanée que cette essence éprouve vers 250 degrés, sous la seule influence de la chaleur (2).

L'essence du pin austral, isomérique avec l'essence de térébenthine ordinaire ou essence du pin maritime, est modifiée par les mêmes agents, dans les mêmes conditions et avec les mêmes caractères essentiels. L'essence de citron, autre carbure isomérique, se modifie également sous l'influence des mêmes agents, mais avec plus de lenteur et de difficulté. Beaucoup d'autres carbures d'hydrogène paraissent susceptibles d'être modifiés d'une manière analogue.

Toutes ces modifications se traduisent par certains changements dans les propriétés physiques et chimiques qui seront étudiés dans le Chapitre relatif à l'isomérie. Rappelons encore que les effets dont il s'agit sont progressifs et se développent

---

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLIX, p. 436, 440; 1857; et *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 575; 1858.

(2) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 39; 1853.

lentement et avec le concours du temps, soit que le corps modifié et le corps modificateur soient insolubles l'un dans l'autre, comme il arrive avec l'essence de térébenthine et l'acide borique cristallisé ou le fluorure de calcium; soit qu'il y ait mélange intime, comme on l'observe avec la même essence et l'acide acétique.

3. C'est au même ordre de faits que l'on doit sans doute rapporter un grand nombre de modifications isomériques produites sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, mais qui présentent un caractère moins décisif, la modification isomérique étant précédée par la formation d'une combinaison transitoire entre la substance organique et l'acide modificateur. Voilà, par exemple, ce qui arrive lorsque l'acide sulfurique modifie isomériquement l'essence de térébenthine (1). Le même acide dissout le caprylène, $C^{16}H^{16}$, avec dégagement de chaleur; mais ce carbure ne tarde point à se séparer complétement et à surnager, non sans avoir revêtu un état moléculaire nouveau, attesté par le changement de son odeur et par la diminution de sa volatilité.

4. Signalons quelques effets analogues produits sur des composés ternaires et quaternaires. Le camphre, les essences d'anis, de fenouil, tous corps oxygénés, sont modifiés isomériquement par l'acide sulfurique, par les chlorures d'étain, d'antimoine, etc., à la façon de l'essence de térébenthine et des carbures d'hydrogène. Parfois leur altération s'opère directement. Mais dans la plupart des cas, elle est précédée par la formation de combinaisons instables, ce qui rend moins nette l'interprétation théorique des phénomènes.

5. Dans d'autres transformations, on retrouve la même simplicité que dans celle de l'essence de térébenthine opérée par les acides faibles. C'est ainsi que l'amidon insoluble, traité par les acides étendus, se change en dextrine soluble (2); la maltose, sous la même influence, perd la moitié de son pouvoir rotatoire et devient de la glucose ordinaire.

6. Non-seulement les acides et les chlorures métalliques ou terreux provoquent de telles métamorphoses, mais il en est

(1) Deville, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXV, p. 37; 1840.
(2) Biot et Persoz, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LII, p. 72; 1833.

parfois de même des alcalis. A cet égard, il suffit de rappeler que l'hydrobenzamide et les amides dérivés des aldéhydes analogues deviennent des alcalis isomériques, au contact de la potasse.

7. Diverses substances qui ne sont ni acides ni alcalines provoquent également de telles modifications : c'est ainsi que, au contact du cyanure de potassium, l'aldéhyde benzoïque se change en un corps polymère, la benzoïne (1).

§ 3.

Combinaisons.

1. Les principaux phénomènes de combinaison qui peuvent être provoqués sous l'influence du contact des acides et des corps analogues, appartiennent à deux catégories, savoir l'hydratation de divers principes et la combinaison des acides faibles avec les alcools.

2. *Hydratation.* — Parmi les phénomènes d'hydratation on rappellera les suivants.

1°. L'amidon, $C^{12}H^{10}O^{10}$, le ligneux et les dextrines isomériques, maintenus à 100 degrés, en contact avec les acides étendus et surtout avec l'acide sulfurique, se changent en glucose, $C^{12}H^{12}O^{12}$:

$$\underset{\text{Amidon.}}{C^{12}H^{10}O^{10}} + H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}.$$

2°. Le sucre de canne, le sucre de lait, la tréhalose, la mélitose, la mélézitose, tous corps représentés par la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$, si on les soumet également à l'influence des acides dilués à 100 degrés, se changent en d'autres sucres appartenant à la famille des glucoses, $C^{12}H^{12}O^{12}$:

$$\underset{\text{Tréhalose.}}{C^{12}H^{11}O^{11}} + HO = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}$$

Les mêmes métamorphoses s'exécutent aussi, quoique avec plus de lenteur, sous l'influence des chlorures métalliques et des chlorures terreux.

(1) ZININ, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXXIV, p. 186; 1840.

3°. L'essence de térébenthine, $C^{20}H^{16}$, maintenue en contact avec l'acide nitrique pendant quelques semaines, fixe les éléments de l'eau et se change en un tétrahydrate cristallisé, $C^{20}H^{16}, 4HO$ (1), dont la formation est précédée par celle d'un hydrate liquide, $C^{20}H^{16}, 2HO$ (2). Cette métamorphose peut s'accomplir sans que l'acide nitrique éprouve aucun changement. Elle s'applique également à l'essence du pin austral, à l'essence de citron, à l'essence de bergamote, bref à la plupart des essences constituées par des carbures isomériques avec l'essence de térébenthine.

Elle a lieu, non-seulement avec les carbures eux-mêmes, mais aussi avec le monohydrate, $C^{20}H^{16}, HO$, qui leur correspond ; car ce monohydrate se change en tétrahydrate dans les mêmes conditions (2).

4°. Citons encore un fait :

On a vu que l'oxyde de carbone, chauffé à 100 degrés avec l'hydrate de potasse, s'y unit pour donner naissance au formiate de potasse. L'action s'opère avec une grande lenteur et elle exige soixante-dix ou quatre-vingts heures au moins pour devenir complète. Mais, si l'on ajoute au mélange un peu d'alcool, l'action devient beaucoup plus rapide et elle s'effectue à 100 degrés, dans l'espace de quelques heures, sans changer de caractère. A froid, les différences sont encore plus marquées : car une solution aqueuse de potasse exige plusieurs mois pour absorber un volume déterminé d'oxyde de carbone ; tandis que la même absorption est complète dans l'espace de quelques jours, si l'on opère en présence de l'alcool ordinaire, de l'alcool méthylique, de l'alcool amylique ou de l'éther hydrique. Cependant, dans tous les cas, le produit est toujours et uniquement du formiate de potasse. L'accélération des effets ne peut être attribuée à une différence marquée entre l'action dissolvante de la solution aqueuse de potasse et celle de la solution alcoolique de potasse sur l'oxyde de carbone ; car ces deux actions sont également faibles et à peu près du même ordre.

3. *Éthérification des acides faibles.*— L'un des phénomènes

(1) Wiggers, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXXIII, p. 358 ; 1840.
(2) Berthelot, *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. XXIX, p. 37 ; 1856.

les plus curieux de la chimie organique, l'un de ceux qui ont été le plus anciennement observés, c'est l'éthérification des acides faibles, déterminée sous l'influence des acides minéraux puissants. En effet, l'acide acétique, l'acide benzoïque, l'acide stéarique, etc., se combinent lentement et difficilement avec les alcools, à la température ordinaire, et même à 100 degrés. Mais si l'on ajoute au mélange un acide puissant, apte à s'unir, pour son propre compte, avec l'alcool, tel que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, les éthers acétique, benzoïque, stéarique se forment aussitôt. Une proportion, même très-petite, de l'acide auxiliaire, suffit pour produire cet effet. Il semble dans cette circonstance que la réaction soit due à une sorte de propagation de l'action chimique exercée entre l'acide minéral et l'alcool employés.

4. Des effets tout à fait comparables aux précédents se retrouvent dans la formation des éthers simples au moyen des alcools. On a vu (1) que cette formation est susceptible d'être envisagée à volonté, soit comme une combinaison de 2 équivalents d'alcool, soit comme une déshydratation. Si l'on s'attache au premier point de vue, la formule de l'éther simple est assimilable à celle des éthers composés :

$$\underset{\text{Ether acétique.}}{C^8H^8O^4} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} - H^2O^2,$$

$$\underset{\text{Ether hydrique.}}{C^8H^{10}O^2} = \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} - H^2O^2.$$

Or sa formation leur est également comparable, car elle s'opère de même sous l'influence des acides minéraux puissants. Mais on reviendra bientôt sur cette formation d'éther hydrique, à l'occasion des phénomènes de déshydratation.

§ 4.

Décompositions.

1. Les principales décompositions déterminées en chimie organique par les actions de contact appartiennent à deux

(1) T. I, p. 207.

catégories : les déshydratations, et les dédoublements avec fixation des éléments de l'eau.

2. *Déshydratation.* — Parmi les phénomènes de déshydratation, on citera le changement des alcools en carbures d'hydrogène sous l'influence des acides concentrés et leur métamorphose en éthers hydriques ; celle des aldéhydes en carbures d'hydrogène ; les décompositions de l'acide formique et de l'acide oxalique, celles des hydrates d'essence de térébenthine, etc. Voici quelques détails destinés à préciser les caractères de ces divers phénomènes.

1°. L'acide sulfurique détermine à la température de 170 degrés le dédoublement de l'alcool en eau et gaz oléfiant ; un volume donné d'acide peut produire le dédoublement d'une quantité pour ainsi dire indéfinie d'alcool, pourvu que l'on fasse arriver la vapeur de cet alcool peu à peu et en maintenant la température constante (1) :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} = \underset{\text{Ethylène.}}{C^4H^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O^2}$$

Le même acide détermine également, mais avec moins de netteté, le dédoublement des alcools propylique, butylique, amylique, etc., avec formation d'eau et de carbures d'hydrogène correspondants. Ce qui rend le phénomène moins net avec ces alcools, et surtout avec les alcools à équivalents plus élevés, c'est qu'ils sont altérés par l'acide sulfurique, avec production de matières humoïdes, d'acide sulfureux et de divers composés secondaires.

Mais on réussit mieux à dédoubler ces mêmes alcools en eau et en carbures d'hydrogène à l'aide d'autres agents, et particulièrement à l'aide du chlorure de zinc. Avec cette substance, on sépare nettement l'alcool éthalique en eau et en éthalène, l'alcool caprylique en eau et en caprylène, l'alcool amylique en eau et en amylène ou carbures polymériques :

$$\underset{\text{Alcool caprylique.}}{C^{16}H^{18}O^2} = \underset{\text{Caprylène.}}{C^{16}H^{16}} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O^2}$$

L'action de l'acide sulfurique sur l'alcool ordinaire et l'action

(1) MITSCHERLICH, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VII, p. 15 ; 1843.

analogue que le chlorure de zinc exerce sur divers autres alcools ne doivent point être attribuées à l'affinité des premiers agents pour l'eau. Car on peut les mélanger d'avance et sans en supprimer l'action avec une quantité d'eau telle, qu'ils n'aient aucune tendance à retenir l'eau produite par le dédoublement des alcools : dans une telle condition, cette eau passe à la distillation, en même temps que le carbure d'hydrogène.

2°. Au lieu de chercher à obtenir une déshydratation complète par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, on peut régler cette action, de façon à éliminer seulement la moitié de l'oxygène à l'état d'eau. Telle est du moins l'interprétation la plus naturelle du résultat que l'on obtient dans les conditions où l'alcool, soumis à l'influence de l'acide sulfurique, se dédouble en eau et en éther, lesquels distillent ensemble. Une proportion finie d'acide détermine la formation d'une proportion indéfinie d'éther, pourvu que l'alcool soit ajouté progressivement et que la température demeure stationnaire à 140 degrés.

La même manière de voir s'applique à la transformation de l'alcool en eau et en éther sous l'influence de l'acide chlorhydrique dilué; car il suffit, pour réaliser cette transformation, de chauffer les deux corps ensemble en vase clos vers 150 degrés.

On ramène à la même catégorie l'action en vertu de laquelle le chlorure de zinc éthérifie l'alcool et sépare le glycol en eau et en aldéhyde.

Enfin l'on observe des effets du même ordre, quoique moins prononcés, dans la réaction des chlorures de calcium et de strontium, et même dans celle du chlorhydrate d'ammoniaque, sur les alcools. En effet, ces agents, chauffés avec l'alcool dans des vases scellés, vers 360 degrés, déterminent son dédoublement en eau, éther et gaz oléfiant. Dès 300 degrés, ils séparent l'alcool méthylique en eau et en éther méthylique (1). Les effets sont d'autant plus nets, que l'eau produite par ces réactions ne peut aucunement se séparer des autres produits, puisque l'on opère dans des vases scellés.

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 60; 1853.

3°. Citons encore la décomposition du tétrahydrate d'essence de térébenthine en eau et en monohydrate, au contact des acides, même très-étendus, et agissant à 100 degrés; cette même décomposition, au contact des chlorures de calcium et de strontium :

$$\underset{\text{Tétrahydrate.}}{C^{20}H^{16}, 4HO} = \underset{\text{Monohydrate.}}{C^{20}H^{16}, HO} + 3HO;$$

celle de la saligénine, $C^{14}H^8O^4$, en eau et en salirétine, $C^{14}H^6O^2$; la transformation des sucres en eau et en acides glucique, apoglucique, ulmique, sous l'influence très-prolongée des acides minéraux étendus, etc.

On remarquera surtout cette dernière métamorphose par déshydratation, opérée sous l'influence des acides; car elle a lieu presque sous la même influence qui donne naissance à plusieurs de ces sucres, en les formant par hydratation aux dépens de l'amidon, du ligneux, de la dextrine, de la tréhalose. Ce rapprochement prouve que les phénomènes d'hydratation et de déshydratation provoqués par les actions de contact s'effectuent très-souvent sous l'influence des mêmes agents, exercée dans des conditions à peine différentes. On reviendra ailleurs sur les conséquences de cette remarque.

4°. Les alcools ne sont point les seuls corps qui puissent se déshydrater sous de semblables influences : il en est de même de plusieurs aldéhydes, et notamment des aldéhydes campholique et caprique (*voir* t. I, p. 287), lesquels se déshydratent au contact du chlorure de zinc.

5°. C'est en vertu d'une action du même ordre que l'acide formique, soumis à l'influence de l'acide sulfurique, se sépare au-dessous de 100 degrés en eau et en oxyde de carbone.

L'acide oxalique, sous l'influence de l'acide sulfurique, même dilué, produit également à 100 degrés de l'eau, de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique.

3. *Dédoublement avec fixation des éléments de l'eau.* — Toutes les fois qu'un principe complexe jouit de la propriété de s'hydrater dans le moment où il se dédouble en deux ou plusieurs principes distincts, on peut produire ou du moins accélérer les mêmes effets par le contact des acides étendus. Ainsi, par exemple, la présence des acides détermine à 100 degrés le

dédoublement des corps gras neutres en acides gras et en glycérine; celui des éthers composés en acides et en alcool; celui de la salicine en saligénine et glucose, etc.

4. En dehors des deux grandes catégories qui viennent d'être signalées, il existe un certain nombre d'autres décompositions qui se produisent également sous des influences de contact. On se bornera à citer :

1°. La décomposition de l'essence de térébenthine avec formation d'hydrogène, entre 250 et 300 degrés, par suite du contact du chlorure de zinc;

2°. Le dédoublement de l'acide oxalique, entre 80 et 100 degrés, en acide formique et en acide carbonique, par suite du contact de la glycérine, etc.

3°. Rappelons encore l'observation suivante :

Au sulfhydrate d'aldéhyde sulfuré, $3C^4H^4S^2, HS$, si l'on ajoute une trace d'acide sulfurique ou chlorhydrique, l'hydrogène sulfuré se dégage immédiatement et avec violence; il reste de l'aldéhyde sulfuré.

§ 5.

Changement dans la stabilité.

1. Dans un grand nombre de cas, la présence d'une petite quantité de matière étrangère et en apparence inerte suffit pour modifier complétement les décompositions ou les combinaisons. Tantôt elles s'activent et se trouvent déterminées à une température plus basse ou dans des conditions où elles ne seraient point développées autrement. Tantôt, au contraire, la présence d'une matière étrangère assure la stabilité d'un système qui se serait décomposé sans l'intervention de cette substance auxiliaire.

Ainsi, par exemple, l'addition d'une trace d'un gaz étranger diminue singulièrement l'aptitude du chlore et de l'hydrogène à s'unir sous l'influence de la lumière (1).

De même, l'eau oxygénée, le polysulfure d'hydrogène, se conservent en présence d'une trace d'acide; tandis que la pré-

(1) BUNSEN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 366; 1859.

sence d'une trace d'alcali accélère leur décomposition. Le chlorure d'azote manifeste des propriétés analogues.

2. C'est peut-être à une cause semblable que l'on doit attribuer certains faits d'après lesquels diverses réactions, après avoir été poussées presque jusqu'au bout, demeurent cependant incomplètes; les dernières traces de matière résistent opiniâtrément à la décomposition éprouvée par le reste, sans toutefois contracter nécessairement des combinaisons particulières et capables de les soustraire à la métamorphose initiale; bref, ces dernières portions semblent avoir pris une stabilité plus grande dans le milieu nouveau qui les renferme.

3. A cet ordre de phénomènes, on peut comparer la production de certains corps qui se forment seulement en faible quantité relative. Ils demeurent toujours mélangés avec une masse considérable de matière étrangère, sans que l'on réussisse à en accumuler la proportion au delà d'une certaine limite dans le mélange qui les renferme. Tel est, par exemple, l'ozone, qui paraît n'être stable qu'en présence d'une grande quantité d'oxygène inactif, et dont la proportion contenue dans un mélange gazeux n'a jamais dépassé $\frac{1}{200}$. Dans cette circonstance, il semble qu'il existe une relation entre la proportion d'oxygène modifié et un certain état d'équilibre des attractions moléculaires, plus ou moins analogue à la tension électrique. Quand cette dernière tension devient trop forte, l'excès d'électricité se dissipe, sous forme d'étincelle ou autrement. De même, on peut admettre que si la proportion relative d'oxygène modifié devient trop considérable, la stabilité de cet état nouveau cesse de pouvoir se maintenir. Ajoutons, d'ailleurs, que ce sont là des images, plutôt que des explications.

Quelque chose d'analogue s'observe dans l'oxydation de l'essence de térébenthine : ce liquide absorbe aisément l'oxygène, et ledit élément ne tarde pas à y entrer dans un état particulier de combinaison tel, qu'il oxyde à froid l'indigo. Si l'on renouvelle cette matière colorante, à mesure qu'elle est détruite, on peut fixer sur elle, par l'intermédiaire de l'essence, un poids d'oxygène égal au quart du poids de l'essence. Mais l'oxygène ainsi fixé est emprunté à l'atmosphère; car l'essence ne renferme à chaque instant qu'une très-petite quantité d'oxygène apte à réagir sur l'indigo, $\frac{1}{1200}$ de son poids environ. Cet

oxygène semble engagé dans un composé particulier. Mais jusqu'à présent il n'a été possible, ni d'isoler ce composé, ni d'en augmenter la dose dans le mélange au delà d'une certaine limite. Ce terme atteint, si l'on cherche à aller plus loin, on détermine la fixation définitive de l'oxygène sur l'essence; il y demeure engagé dans une combinaison nouvelle, plus stable que la précédente et qui ne cède rien à l'indigo.

§ 6.

Des phénomènes secondaires.

1. Les actions de contact sont particulièrement nettes, toutes les fois qu'elles se développent directement et sans que la substance active concoure par ses éléments aux transformations qu'elle provoque; à chaque instant de l'expérience, et surtout au commencement et à la fin, elle demeure toujours identique à elle-même. Mais il n'en est point ainsi d'une manière nécessaire.

En même temps que le corps agissant par contact détermine une métamorphose définie, il peut se décomposer de son côté, ou même se combiner avec les autres corps pour son propre compte. Ce qui distingue encore ici le phénomène d'une réaction chimique ordinaire, comme on l'a déjà indiqué plus haut, c'est que le corps agissant par contact se décompose ou réagit par ses éléments propres, sans que ceux-ci interviennent dans la métamorphose principale des autres corps dont le premier provoque la transformation. Dailleurs il est évident que l'ensemble de ces effets ne présente plus un caractère aussi tranché que dans les cas où le corps agissant par contact demeure à la fin ce qu'il était d'abord. C'est par de telles métamorphoses que l'on passe par degrés insensibles des actions de contact incontestables aux réactions chimiques ordinaires. Leur étude est d'autant plus essentielle, qu'elle trouve des applications extrêmement importantes dans l'explication chimique des fermentations.

Citons quelques exemples.

2. Le cas le plus simple est celui où le corps qui détermine l'action se détruit pour son propre compte. C'est ce qui arrive, par exemple, dans la réaction de l'oxyde d'argent sur l'eau oxy-

génée, laquelle détruit à la fois les deux corps mis en contact.

Ce double effet peut être déterminé par deux causes : ou bien l'un des deux corps détermine la décomposition de l'autre, et la chaleur dégagée dans cette décomposition produit la destruction du modificateur; ou bien l'action de contact est réciproque, chacun des deux agents déterminant la décomposition de l'autre. Ce sont ces faits principalement qui ont donné lieu à l'hypothèse du mouvement communiqué; mais cette hypothèse est imparfaite et ne s'applique point au plus grand nombre des phénomènes de contact; elle est surtout insuffisante dans les cas où l'agent modificateur n'éprouve aucun changement propre.

3. Dans d'autres circonstances, l'agent de contact peut intervenir chimiquement pour son propre compte et se combiner en tout ou en partie, soit à la matière primitive, soit à quelqu'un des produits de sa transformation.

Ainsi, par exemple, le soufre insoluble, mis en contact à froid avec un alcali, se change rapidement en soufre octaédrique; mais en même temps une petite quantité se combine avec l'alcali.

Un phénomène du même ordre se produit à 100 degrés dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur la stéarine. Cet acide détermine la résolution de la presque totalité de la stéarine en glycérine et acide stéarique, sans intervenir directement dans la métamorphose principale; cependant une très-petite quantité de stéarine devient de la stéarochlorhydrine, aux dépens de l'acide chlorhydrique et en vertu d'une réaction chimique véritable.

Un exemple plus frappant encore est fourni par l'action du fluorure de bore sur l'essence de térébenthine. Si dans une éprouvette placée sur le mercure on introduit 2 volumes de fluorure de bore gazeux (1 partie) et 1 volume d'essence liquide (160 parties), l'essence commence à absorber le gaz; puis elle s'échauffe jusqu'à entrer en ébullition. Quand elle est refroidie, elle est transformée isomériquement dans des carbures volatils à 300 degrés et au-dessus et privés du pouvoir rotatoire.

Deux phénomènes simultanés se sont ici produits : un effet principal, la modification isomérique de l'essence de térébenthine; c'est un effet de contact proprement dit; et un effet

chimique accessoire, la combinaison d'une petite portion de l'essence modifiée avec le fluorure de bore modificateur.

Des complications du même ordre, quoique souvent plus variées encore, accompagnent la réaction de l'acide sulfurique sur les matières organiques. Parfois elles en obscurcissent le caractère à tel point, que l'on peut à volonté expliquer les effets observés, soit par les actions de contact, soit par telle ou telle action chimique proprement dite, suivant ceux de ces effets que l'on envisage plus particulièrement.

Soit, par exemple, l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool amylique.

L'acide sulfurique, suivant la température, peut :

1°. Se combiner à l'alcool amylique, en formant de l'acide amylsulfurique;

2°. Déterminer la déshydratation de cet alcool, avec production d'amylène et de carbures polymériques;

3°. Oxyder l'alcool amylique, ou plutôt les carbures qui en dérivent, en développant de l'acide sulfureux, des matières noires, etc.

Le premier et le troisième effet rentrent dans les actions chimiques proprement dites. Quant au second effet, on est autorisé par les analogies à l'attribuer à certaines actions de contact exercées par l'acide sulfurique. En vertu de ces actions, il détermine d'abord la séparation de l'alcool amylique en eau et amylène; puis il transforme plus ou moins complétement l'amylène en carbures polymériques.

§ 7.

Sur l'explication des phénomènes de contact dus à l'influence des acides et généralement à celle des agents chimiques.

1. On a dit comment toute action de contact pouvait être ramenée aux effets généraux des attractions intermoléculaires qui président aux phénomènes physiques et aux affinités chimiques. Cette interprétation collective, déduite des faits observés, est de nature à mettre en lumière l'analogie des causes qui produisent les divers groupes de phénomènes que l'on envisage en chimie. Néanmoins, quand il s'agit des actions de contact, elle ne suffit point pour en préciser dans chaque cas

particulier la signification et la direction déterminée. Mais on peut aller plus loin : car l'examen attentif des actions de contact produites sous l'influence des acides et des agents analogues, fait apercevoir une relation d'une grande simplicité et permet en général de prévoir à l'avance le sens suivant lequel s'exercent de telles actions et la nature des corps qui peuvent les exciter. En effet, dans presque tous les cas, les corps dont le contact provoque des combinaisons, des décompositions ou des transformations isomériques, sont des corps doués d'affinités puissantes et capables de produire des effets chimiques ordinaires, soit vis-à-vis du principe modifié lui-même, quoique dans d'autres conditions, soit vis-à-vis d'autres principes analogues à celui qu'ils ont la faculté de modifier.

Ce qui semble produire les actions mises en jeu par des corps aussi énergiques, c'est une certaine tendance à la combinaison, une sorte d'affinité prédisposante, développée sous leur influence et qui dépend de quelque relation entre la fonction chimique des corps modificateurs et celle des corps modifiés. Cette relation paraît déterminer entre l'agent modificateur et la substance qui se modifie un véritable antagonisme d'affinités : d'où résultent les métamorphoses ou les réactions nouvelles que la substance modifiée est susceptible d'éprouver.

Les effets ainsi développés rappellent dans plusieurs circonstances, d'une manière non douteuse, les phénomènes électrochimiques, et notamment l'influence des métaux qui déterminent ou arrêtent l'oxydation d'un autre métal, en produisant avec lui un élément voltaïque. Rapprochement qui devient plus vraisemblable encore, si l'on observe que les phénomènes chimiques proprement dits paraissent liés de la manière la plus intime avec ceux que produit la pile ; puisque celle-ci ne fait autre chose que donner à l'action chimique une direction déterminée. Quand il s'agit de métaux, on peut manifester immédiatement l'antagonisme électrochimique qui s'établit entre eux et l'acide qui les attaque, parce que l'on peut réunir et faire écouler à mesure l'électricité qui se produit à leur surface. Mais si l'on opère sur des corps non conducteurs ou sur des liquides mélangés, tout se passe de molécule à molécule, et rien ne vient manifester l'antagonisme électrochimique, bien qu'il ne soit pas moins réel. Or l'expli-

cation de l'influence qu'exerce un métal étranger pour activer ou empêcher l'oxydation d'un autre métal n'est douteuse aux yeux d'aucun physicien; elle se ramène sans équivoque aux phénomènes électrochimiques ordinaires. C'est à une cause analogue que l'on croit pouvoir attribuer ici les actions de contact déterminées par les acides et peut-être même toutes les actions de contact.

Pour montrer comment elles peuvent être ramenées à un certain antagonisme d'affinité, il suffira de rappeler et de commenter en peu de mots les plus caractérisées.

On peut les envisager soit au point de vue de leurs effets, soit au point de vue des relations chimiques qui existent entre l'agent modificateur, le corps sur lequel il agit et les produits de la réaction. Les effets ont déjà été signalés; ce sont :

1°. Des modifications isomériques (soufre; carbures d'hydrogène);

2°. Des combinaisons (éthérification des acides faibles);

3°. Des décompositions (glycérides, saccharides, déshydratation des alcools et des sucres, etc.).

On a vu qu'ils s'expliquent en général par une altération survenue dans la loi des actions intermoléculaires, altération dont il s'agit maintenant de prévoir la direction.

Cette direction se déduit des relations suivantes :

1°. Le corps modificateur est apte à se combiner avec le corps qu'il modifie, mais dans des conditions différentes de celles où il le modifie.

2°. Le corps modificateur peut se combiner avec les produits de la métamorphose du corps qu'il modifie, quoique cette combinaison ait lieu seulement dans des conditions différentes de celles où il exerce son action modificatrice; sans quoi celle-ci rentrerait dans le jeu normal des affinités ordinaires.

3°. Le corps modificateur ne se combine ni au corps qu'il modifie ni aux produits de sa métamorphose; mais il s'unit avec des substances analogues soit aux premiers, soit aux seconds, par leur fonction chimique relative et par leurs propriétés générales.

4°. Ni le corps qui doit se modifier, ni les produits de sa métamorphose, ne se combinent avec le corps modificateur;

mais ils peuvent se combiner avec des corps analogues à celui-là par leur fonction chimique relative et par leurs propriétés générales.

Toutes ces relations concourent à démontrer expérimentalement l'existence d'une affinité virtuelle entre le corps modificateur et le corps qu'il modifie ou les produits de la modification. C'est la nature et le sens de cette affinité qui permettent de comprendre et de prévoir les métamorphoses effectuées.

Montrons maintenant comment les explications générales s'appliquent à l'interprétation des faits particuliers qui ont été signalés dans le paragraphe précédent.

2. Parlons d'abord des modifications isomériques, et commençons par celles d'un corps simple : ce sont les plus décisives.

L'hydrogène sulfuré modifie le soufre insoluble par son contact sans s'y combiner; il le change en soufre octaédrique. Or ce même hydrogène sulfuré peut, dans d'autres circonstances, s'unir au soufre naissant, en formant du polysulfure d'hydrogène. Ajoutons d'ailleurs que l'état pris par le soufre, sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, et l'état du soufre, produit à la suite de la décomposition spontanée du polysulfure d'hydrogène, est précisément le même : dans les deux cas on obtient du soufre octaédrique. La métamorphose du soufre insoluble en soufre octaédrique, sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, semble donc être une manifestation des mêmes forces qui président à la formation du polysulfure d'hydrogène : elles suffisent pour provoquer la modification isomérique, sans cependant être assez efficaces pour opérer la combinaison.

La nature même de la modification isomérique est indiquée par cette explication. Car l'affinité virtuelle que l'on fait intervenir ici doit tendre à faire prendre au soufre l'état sous lequel il sortirait de sa combinaison avec l'hydrogène sulfuré.

Ce qui donne à l'interprétation un caractère plus précis encore, c'est la métamorphose semblable que le soufre insoluble éprouve au contact des sulfures alcalins. Ici également il devient du soufre octaédrique; mais, au moment où il se modifie, une petite proportion entre en combinaison et forme un polysulfure; tandis que le reste demeure libre, du moins tant que l'action ne se prolonge pas trop longtemps. Ajoutons

d'ailleurs que le polysulfure, qui peut résulter de l'action du sulfure alcalin sur le soufre, a la propriété de régénérer du soufre octaédrique lorsqu'on le décompose. Dans cette circonstance, l'antagonisme d'affinité qui préside à la transformation isomérique n'est point douteux, puisqu'il se manifeste par un commencement de combinaison (1).

On explique de même comment le soufre octaédrique, quoique plus stable que le soufre insoluble, peut cependant se transformer partiellement dans ce nouvel état sous l'influence de l'acide nitrique bouillant (2). Ici encore nous devons faire remarquer que l'acide nitrique oxyde en même temps une autre portion du soufre, et donne naissance à l'acide sulfurique, c'est-à-dire à un composé dont on peut extraire plus tard le soufre sous l'état insoluble.

3. Les modifications isomériques des carbures d'hydrogène, et particulièrement celles que l'essence de térébenthine éprouve au contact des acides, peuvent être expliquées par le même ordre de considérations. En effet, on a dit que cette essence de térébenthine est modifiée isomériquement par le contact prolongé des acides borique, tartrique, citrique et analogues, sans que ces acides se combinent avec elle, souvent même sans qu'ils s'y dissolvent. Cependant on peut admettre qu'il existe une affinité virtuelle entre l'essence et les acides qui la modifient, et que cette affinité virtuelle détermine la modification isomérique. Pour établir ce point, il suffit de rappeler que la même essence s'unit réellement avec certains acides, et qu'elle sort de ces combinaisons sous un état moléculaire nouveau. Elle se combine, par exemple, avec l'acide chlorhydrique; et si l'on dégage avec précaution le carbure d'hydrogène de sa combinaison, il en sort modifié : il a pris des propriétés physiques nouvelles et un pouvoir rotatoire fort différent de celui qu'il avait primitivement. Dans cette circonstance il devient du camphène, principe isomérique dont il a été question dans le premier volume de cet ouvrage (p. 153).

Avec l'acide sulfurique et le fluorure de bore, les phéno-

---

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIX, p. 443 à 449, 470; 1857.

(2) *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 575; 1858.

mènes participent à la fois de la combinaison et de la modification isomérique. En effet l'essence de térébenthine, traitée par le quart (1) de son poids d'acide sulfurique, s'y combine avec dégagement de chaleur; mais en même temps elle se modifie isomériquement et perd son pouvoir rotatoire. Il suffit d'enlever l'acide par des lavages à l'eau pour obtenir à l'état de pureté le carbure modifié. Ici donc l'antagonisme d'affinité se manifeste par une combinaison transitoire entre l'agent modificateur et le corps modifié.

Si l'on opère avec le fluorure de bore (2), l'antagonisme n'est pas moins certain. On a vu comment 1 partie de cet agent suffit pour modifier isomériquement 160 parties d'essence; mais, en même temps qu'il modifie la totalité, il se combine avec une petite quantité de la masse.

Ce qui achève de donner leur véritable caractère aux modifications isomériques que l'essence de térébenthine éprouve sous l'influence des acides, ce sont les relations que cette essence présente vis-à-vis des carbures d'hydrogène alcooliques. En effet, l'essence de térébenthine est isomère avec le camphène, $C^{20}H^{16}$, c'est-à-dire avec un carbure qui peut être regardé comme le générateur de l'alcool campholique, $C^{20}H^{16} + H^2O^2$, et des éthers campholiques, $C^{20}H^{16}$ + acide.

Or c'est un fait très-digne d'intérêt que le camphène et les carbures alcooliques, en général, présentent les deux ordres de phénomènes qui viennent d'être signalés avec l'essence de térébenthine. D'un côté, il arrive fréquemment qu'ils sont modifiés par les acides sulfurique, phosphorique, etc., à la façon de cette essence, quoique avec plus de difficulté. D'un autre côté, les mêmes carbures peuvent former par voie directe ou indirecte les éthers composés, c'est-à-dire contracter des combinaisons définies avec les acides en général. On est donc fondé à admettre entre les acides et les carbures alcooliques un certain antagonisme d'affinité, d'autant plus prononcé que

(1) DEVILLE, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXV, p. 37; 1840. Ce savant indique une proportion d'acide moindre; mais celle qui est donnée ici nous a paru nécessaire pour obtenir du premier coup une modification complète.

(2) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 41; 1853.

l'acide est lui-même plus puissant. C'est cet antagonisme qui paraît déterminer, suivant les conditions, tantôt la combinaison des acides et des carbures, tantôt la modification isomérique des mêmes carbures.

Une explication semblable s'applique aux modifications isomériques que les sucres peuvent éprouver au contact des acides. Les sucres, en effet, ont la propriété de s'unir aux acides dans certaines circonstances et pourvu que l'on exclue avec soin l'intervention de l'eau, qui pourrait entraver ou empêcher la combinaison. Au contraire, si le contact de l'acide et du corps sucré a lieu en présence d'une grande quantité d'eau, la combinaison n'a plus lieu. Mais on observe dans cette circonstance la modification isomérique du corps sucré, ou bien même son hydratation ou sa déshydratation. On peut expliquer tous ces effets par l'antagonisme d'affinité qui tend à s'établir entre l'acide et le principe sucré.

Un antagonisme d'affinités, comparable aux précédents, semble également présider aux modifications isomériques que l'aldéhyde peut subir, soit sous l'influence de l'acide sulfureux, soit au moment où il éprouve un commencement d'oxydation.

4. A ce même antagonisme d'affinités, on peut attribuer la stabilité que certains corps acquièrent au contact des acides, par exemple celle de l'eau oxygénée, celle du polysulfure d'hydrogène, celle du chlorure d'azote, opposée à l'instabilité des mêmes substances en présence des alcalis.

Tels sont aussi les cas où un corps, stable par lui-même et incapable d'éprouver une réaction dans des conditions déterminées, peut cependant la manifester, s'il se trouve en présence d'un autre corps qui éprouve une décomposition ou une réaction analogue.

5. Venons aux combinaisons proprement dites, déterminées sous l'influence des acides.

Le phénomène le plus frappant, c'est l'union des acides faibles, par exemple des acides acétique, benzoïque, stéarique, etc., avec l'alcool, provoquée par les acides puissants et notamment par les acides sulfurique et chlorhydrique. Le caractère de ce fait est moins net que celui des modifications isomériques, parce que l'acide puissant se combine pour

son propre compte avec l'alcool, en même temps qu'il détermine l'union d'une autre partie de cet alcool avec l'acide faible. Cependant l'action rentre encore dans les phénomènes de contact et non dans les métamorphoses chimiques ordinaires. Pour la ramener à ces dernières, il faudrait admettre que l'éther de l'acide faible est produit par la réaction de cet acide sur l'éther chlorhydrique qui prend naissance simultanément. Mais les acides acétique, benzoïque, stéarique et analogues ne décomposent point l'éther chlorhydrique, surtout à une température peu élevée : ce serait plutôt la réaction contraire qui tendrait à s'effectuer.

Dès lors la combinaison de l'acide faible avec l'alcool semble due à ce que l'acide puissant, en s'unissant avec l'alcool, détermine un certain antagonisme d'affinités entre le même alcool et l'acide faible mis en expérience.

6. Des considérations du même ordre s'appliquent aux décompositions provoquées par le contact des acides et particulièrement à la déshydratation des alcools et au dédoublement des glycérides, des mannitanides et des saccharides.

En effet, le dédoublement que ces derniers corps éprouvent sous l'influence des acides puissants peut se produire, indépendamment de toute combinaison, pourvu que l'on opère avec des dissolutions très-étendues. Dans cette circonstance, comme dans les précédentes, on peut admettre qu'entre l'acide et l'un des principes qui résultent du dédoublement de la substance complexe, il tend à s'établir un certain antagonisme d'affinités. Cet antagonisme n'est plus assez puissant pour produire une combinaison ; mais cependant il suffit pour provoquer le dédoublement d'un composé peu stable, suivant un sens correspondant à l'état moléculaire nouveau que ses éléments prendraient dans la combinaison.

7. La décomposition de l'acide oxalique en acides carbonique et formique, au contact de la glycérine, peut être attribuée aux mêmes causes générales, on veut dire à une affinité virtuelle très-vraisemblable entre la glycérine, si apte à se combiner aux acides, et l'acide oxalique primitif, ou l'acide formique qui tend à prendre naissance. D'où résulte la destruction de l'équilibre entre les éléments de l'acide oxalique.

8. A la déshydratation se rapportent surtout deux phéno-

mènes : la métamorphose de l'alcool en éther, et son changement en gaz oléfiant.

L'éthérification de l'alcool s'effectue sous l'influence des acides forts, tels que les acides sulfurique et chlorhydrique. En général, la plupart des auteurs l'attribuent aujourd'hui à une série de doubles décompositions successives entre l'alcool, l'acide sulfurique et l'acide éthylsulfurique. Mais si la formation d'une petite quantité de ce dernier acide précède celle de l'éther, dans les conditions ordinaires de la préparation de cette substance, cependant il est nécessaire d'observer que les conditions les plus favorables à l'éthérification ne sont pas les plus efficaces relativement à la formation de l'acide éthylsulfurique. En effet cet acide s'obtient principalement avec des substances anhydres et se détruit par l'action de l'eau, tandis qu'il est nécessaire d'ajouter de l'eau au mélange d'acide sulfurique et d'alcool pour réaliser une éthérification régulière et continue. De plus, la formation de l'acide éthylsulfurique n'est point indispensable, car on peut préparer de l'éther en faisant agir sur l'alcool de l'acide sulfurique très-dilué (1), c'est-à-dire en opérant dans des conditions où l'acide éthylsulfurique ne se forme point. Ici, les forces qui déterminent la formation de l'éther dans les conditions ordinaires ne cessent point d'exister; mais elles ne donnent plus lieu à une combinaison entre l'acide et l'alcool. Cependant elles déterminent encore un certain antagonisme d'affinités, lequel est nécessaire à la production de l'éther.

La même explication s'applique à la métamorphose de l'alcool en eau et en gaz oléfiant, métamorphose dont on ne saurait méconnaître la connexion avec la transformation du même alcool en eau et en éther hydrique. Elle permet aussi d'interpréter le changement des sucres en eau et en acides glucique, apoglucique, ulmique; celui du tétrahydrate, $C^{20}H^{16}, 4HO$, en eau et en monohydrate, $C^{20}H^{16}, HO$, etc.

Toutes ces actions de contact, produites sous l'influence des acides, peuvent être expliquées par des attractions ou des répulsions moléculaires correspondantes à certaines affinités

(1) REYNOSO, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 438 et 450; 1856.

virtuelles qui se manifestent dans d'autres circonstances par des combinaisons proprement dites.

9. On peut citer encore comme offrant une physionomie du même ordre, la transformation de l'alcool en éther, sous l'influence des chlorures métalliques et terreux, tels que les chlorures d'antimoine, de fer, de zinc, de manganèse, et même les chlorures de calcium et de strontium. En effet, tous ces corps sont aptes à s'unir à l'alcool et, par suite, à déterminer un certain antagonisme d'affinités dont l'existence n'est point douteuse et qui suffit pour rendre compte de la décomposition indiquée.

Voici d'ailleurs une explication plus précise qui s'applique à toutes ces transformations d'alcools et de divers autres principes oxygénés sous l'influence des acides ou des chlorures. Dans un grand nombre de cas, on peut interpréter ces effets en faisant intervenir les modifications isomériques qu'éprouvent les matières organiques, et surtout les carbures d'hydrogène, soumis à l'influence des mêmes agents. La possibilité de ces modifications est attestée par les faits relatifs à l'essence de térébenthine. Or il suffirait d'admettre que l'acide sulfurique, par exemple, en vertu de sa tendance à se combiner avec le carbure d'hydrogène que l'on peut concevoir uni dans l'alcool aux éléments de l'eau, modifie ce carbure isomériquement. Par suite de cette modification, l'affinité entre le carbure et les éléments de l'eau se trouve diminuée et, la combinaison cessant de pouvoir subsister, les éléments de l'eau s'éliminent plus ou moins complétement aux dépens de l'alcool : d'où résulte la production de l'éther hydrique et celle du gaz oléfiant.

On voit ici comment les trois ordres de phénomènes dus au contact des acides : à savoir les combinaisons, les décompositions et les modifications isomériques peuvent être conçus comme les effets d'une même cause générale, à savoir l'antagonisme d'affinité et le changement de l'état moléculaire du composé qui se transforme. Ce changement moléculaire se traduit par divers effets qui dépendent surtout des conditions de stabilité propres au corps modifié et aux produits qui peuvent en dériver.

Les recherches relatives au soufre donnent à ces opinions

une probabilité plus grande encore par les liens directs qu'elles établissent entre les trois ordres de phénomènes. Car on a vu comment le soufre insoluble est plus facile à oxyder que le soufre octaédrique; comment il s'obtient de préférence dans la décomposition des combinaisons oxydées du soufre; comment enfin il se forme aux dépens du soufre octaédrique traité par certains agents d'oxydation; on a vu comment, au contraire, le soufre octaédrique s'unit au mercure, pour former un sulfure, plus aisément que le soufre insoluble; comment il se produit dans la décomposition des polysulfures; comment enfin il résulte de la transformation du soufre insoluble au contact des sulfures alcalins et de l'hydrogène sulfuré. Il est difficile de méconnaître l'enchaînement de tous ces phénomènes.

SECTION IV.

FERMENTATIONS OU ACTIONS DÉVELOPPÉES SOUS L'INFLUENCE DU CONTACT DES TISSUS ET DES PRINCIPES AZOTÉS DES ÊTRES ORGANISÉS.

---

§ 1.

Les principes immédiats contenus dans les tissus des êtres organisés sont susceptibles d'éprouver diverses métamorphoses spontanées, provoquées par le contact de certains d'entre eux, mais indépendantes des réactions réciproques que l'affinité proprement dite serait capable de développer entre ces principes. Ce sont ces métamorphoses que l'on désigne sous le nom de *fermentations*. Elles peuvent avoir lieu dans les organes des êtres vivants ou dans des milieux purement artificiels, et elles se manifestent à chaque instant et jusque dans les phénomènes les plus vulgaires.

C'est ainsi que le jus du raisin, abandonné à lui-même, ne tarde point à changer de nature; de doux et sucré qu'il était d'abord, il acquiert une saveur et une odeur nouvelles, en devenant du vin; puis le vin, à son tour, peut s'aigrir et se transformer en vinaigre.

Telles sont encore les métamorphoses des amandes amères. Inodores par elles-mêmes, ces amandes, broyées avec un peu

d'eau, ne tardent pas à dégager l'odeur pénétrante de l'essence qui porte leur nom ; elles acquièrent en même temps des propriétés vénéneuses que leurs principes immédiats, envisagés isolément, ne possédaient point dans leur état primitif.

Aux phénomènes de fermentation paraissent se rattacher la plupart des observations relatives à la décomposition spontanée des tissus végétaux et animaux, à l'érémacausie ou pourriture sèche des végétaux, à la gangrène des animaux, aux transformations successives en vertu desquelles les matières animales abandonnées à elles-mêmes se putréfient et, par une suite de décompositions, se trouvent ramenées finalement à l'état d'acide carbonique, d'ammoniaque, d'eau et de matières minérales. Il en est de même des matières végétales, soit qu'elles se détruisent complétement, soit que, dans la suite graduée de leurs métamorphoses, elles s'arrêtent à des termes intermédiaires, tels que la tourbe, le lignite, le gaz des marais, etc.

Terminons en rappelant que la digestion des animaux a été presque toujours regardée comme le résultat d'une série de fermentations : les aliments amylacés deviennent solubles sous l'influence de la salive et des liquides intestinaux ; les corps gras neutres s'émulsionnent sous l'influence du suc pancréatique ; enfin les aliments azotés se désagrégent sous l'influence de la pepsine, matière spéciale au suc gastrique. Tous ces effets paraissent dus à des fermentations déterminées. La maturation des fruits résulte aussi des transformations successives de principes immédiats modifiés en vertu de certaines fermentations. Enfin il est probable que l'action des venins, des virus et des miasmes sur les êtres vivants, ainsi que le développement de la plupart des maladies contagieuses, rentre dans la même catégorie de phénomènes.

Bref, parmi les phénomènes qui touchent aux transformations de la matière contenue dans les êtres vivants, soit pendant leur vie, soit après leur mort, il en est peu qui ne participent plus ou moins des fermentations.

Après avoir indiqué dans les lignes qui précèdent combien est vaste le champ embrassé par les fermentations, il est nécessaire d'entrer dans des détails plus circonstanciés, afin d'établir les caractères réels de ces phénomènes, avec autant de préci-

sion que l'état actuel de la science peut le permettre. On dira en même temps quelles sont les raisons qui ont décidé à rapprocher les fermentations des actions de contact.

Voici quelle marche nous allons suivre dans cette exposition. Nous définirons d'abord, aussi exactement que possible, les relations générales qui existent entre les principes fermentescibles, les produits fermentés, et les corps qui déterminent la modification des premiers, c'est-à-dire les ferments. Puis nous décrirons succinctement les fermentations les plus importantes et les mieux connues, en nous efforçant de conserver à chacune d'elles son cachet véritable, sans la fausser par une systématisation prématurée. Enfin nous terminerons en résumant en quelques mots les caractères essentiels des fermentations.

§ 2.

Lorsque les matières liquides et solides des êtres organisés fermentent, la transformation ne se produit pas indistinctement sur tous les principes contenus dans ces liquides, mais seulement sur quelques-uns d'entre eux qui disparaissent et qui se trouvent remplacés par des principes nouveaux.

Ainsi, par exemple, le jus de raisin renferme de l'eau, du sucre de raisin, une petite quantité de matières grasses, des matières azotées, de l'acide tartrique, de l'acide malique, des sels, etc. Or, quand il a éprouvé la fermentation, ces divers principes subsistent dans leur état primitif, à l'exception du sucre de raisin et des matières azotées. Le premier s'est détruit, les secondes se sont modifiées, et la liqueur renferme un principe nouveau, l'alcool. On est ainsi conduit à isoler, dans le jus de raisin, le sucre et la matière azotée, pour étudier séparément leurs métamorphoses et leur influence réciproque; et l'on reconnaît en effet que c'est entre eux que se passent les phénomènes essentiels. On voit comment le problème se simplifie par suite de son étude analytique.

Une remarque analogue conduit à distinguer, dans les décompositions spontanées des matières végétales ou animales, plusieurs phases, indépendantes les unes des autres, et qui résultent des métamorphoses successives ou simultanées des principes contenus dans ces matières. On envisage chacune

d'elles comme distincte, et on tâche de l'étudier séparément.

En résumé, dans toute fermentation, trois choses sont à considérer, savoir :

1°. Le principe fermentescible;

2°. Les produits qui se forment par suite de la fermentation;

3°. Le ferment, c'est-à-dire la matière sous l'influence de laquelle la fermentation se produit.

On voit par là tout d'abord quelle analogie peut exister entre les fermentations et les actions de contact dont l'étude repose sur une distinction semblable entre le principe qui se modifie, les produits de sa modification et le corps modificateur. Toute la différence réside dans les propriétés de ce dernier, lequel constitue un principe chimiquement défini, dans le cas des actions de contact; tandis qu'il est connu très-imparfaitement, dans le cas des fermentations.

Entrons dans quelques développements relatifs aux objets précédents.

§ 3.

DES PRINCIPES FERMENTESCIBLES.

Le principe fermentescible est très-divers, puisque tous les corps organiques sont susceptibles d'éprouver des phénomènes de fermentation. Cependant les corps les plus particulièrement aptes à entrer en fermentation sont les principes immédiats essentiels du règne végétal et du règne animal, c'est-à-dire l'albumine, la fibrine, la caséine, etc., toutes substances azotées, d'une part, et, d'autre part, l'amidon, les gommes, les sucres, la mannite, la glycérine, c'est-à-dire les diverses matières sucrées, toutes exemptes d'azote; on doit y joindre les combinaisons de ces corps, soit entre eux, soit avec les autres principes. Si les substances précédentes sont celles qui fermentent le plus aisément, cette propriété peut s'expliquer par la circonstance suivante : les principes azotés et sucrés sont à la fois solubles dans l'eau et susceptibles d'une décomposition plus facile que la plupart des autres catégories de substances naturelles. La fermentation des sucres et des principes analogues, tous corps plus simples, mieux définis que les matières azotées d'origine animale et transfor-

mables en substances également plus simples et mieux définies, a été étudiée jusqu'ici de préférence.

Parmi les fermentations, il convient de remarquer celles qui portent sur des principes artificiels, sur les corps gras artificiels, par exemple ; elles constituent une preuve nouvelle de l'identité de leur constitution avec celle des principes naturels correspondants.

§ 4.

DES FERMENTS.

1. L'existence et le rôle des ferments ont été entrevus de toute antiquité ; le levain, qui joue un si grand rôle dans la fabrication du pain, n'est pas autre chose qu'un ferment.

On sait qu'une pâte formée avec de l'eau et de la farine, abandonnée à elle-même, ne subit dans l'espace de quelques heures aucun changement apparent. Dans cet état, elle est impropre à la fabrication du pain. Mais si l'on y mélange un peu de levain, la pâte *lève*, se gonfle, se remplit de bulles gazeuses et acquiert un goût particulier. Pour obtenir le pain, il suffit de porter cette pâte qui s'altère dans un four, dont la haute température arrête les progrès de sa métamorphose.

Des phénomènes analogues se retrouvent dans toutes les fermentations ; car chacune d'elles exige, pour se développer, la présence d'un *ferment*, c'est-à-dire d'une matière spéciale, agissant sous un poids très-faible et qui détermine le phénomène, le plus souvent sans y concourir chimiquement par ses propres éléments.

Les ferments sont tous constitués par des matières azotées d'origine animale ou végétale et analogues à l'albumine, ou bien encore par les produits azotés de l'altération de ces mêmes matières : ils appartiennent au groupe des principes susceptibles d'éprouver le phénomène de décomposition spontanée désigné sous le nom de *putréfaction*.

Nous allons exposer les caractères les plus généraux des ferments. Ces caractères sont relatifs à leurs propriétés spécifiques, à leur nature chimique, à leur état physique, aux conditions dans lesquelles s'exerce leur action, enfin aux changements qu'ils éprouvent pendant la durée de cette action même.

2. *Des ferments spécifiques.* — En général une matière

azotée quelconque, comprise dans la catégorie qui vient d'être définie, peut provoquer plusieurs espèces de fermentations, pourvu qu'on se place dans des conditions convenables. Remarquons néanmoins que, dans les circonstances même les plus favorables, tous les corps azotés ne provoquent pas toutes les fermentations d'une manière immédiate et également efficace.

En effet, à chacune des fermentations les mieux connues, correspond un ferment déterminé, particulièrement apte à la produire. Souvent même ce ferment agit dans ce sens, à l'exclusion de tout autre. Dans tous les cas, il est efficace sous un poids plus faible que toute autre substance; ce poids varie, suivant les ferments, entre le vingtième et le millième du poids du principe fermentescible.

C'est ainsi qu'à la fermentation alcoolique du sucre répond la levûre de bière; à la fermentation lactique correspond la levûre lactique. La fermentation maltosique de l'amidon est particulièrement excitée par la diastase; la fermentation par dédoublement de l'amygdaline et de la salicine résulte surtout de l'action de l'émulsine; le suc pancréatique est plus efficace qu'aucune autre substance pour produire la fermentation par dédoublement des corps gras neutres, etc.

Si l'on réalise les conditions les plus favorables, les ferments spéciaux exercent leur action immédiatement. De plus, si le ferment est employé en proportion suffisante, son action se développe suivant un sens régulier, toujours identique, et qui persiste jusqu'au bout, sans changer essentiellement de caractère.

3. On a dit plus haut que chacune des matières analogues à l'albumine pouvait déterminer plusieurs fermentations; mais les faits qui précèdent conduisent à se demander si les ferments spéciaux ne seraient pas en réalité les seuls corps capables de produire les effets qui les caractérisent. En un mot, une matière azotée quelconque, pour provoquer telle ou telle fermentation, ne doit-elle pas s'altérer préalablement et subir des transformations telles, qu'elle acquière un état identique avec celui du ferment particulièrement efficace? Ainsi s'expliquerait la lenteur plus grande et le caractère moins complet de l'action déterminée par d'autres corps que le ferment spécifique.

Il est difficile de décider complétement cette question. Cependant, dans le cas où le ferment spécial est solide et présente une structure définie, une première remarque limite les données du problème. En effet, la fermentation à laquelle ce ferment correspond se développe souvent au milieu de conditions fort différentes de celles où il est particulièrement efficace et sans qu'il apparaisse aucune substance douée de la même structure. Parfois même, dans le moment où la métamorphose s'accomplit, il est impossible d'isoler aucune matière douée de l'activité immédiate du ferment spécifique. Les faits qui établissent ce résultat seront développés surtout à l'occasion de la fermentation alcoolique. Ils conduisent à penser que si les ferments spécifiques se distinguent par leur prompte efficacité, cependant ils ne sont point indispensables pour l'accomplissement d'un effet déterminé.

Du reste, pour pousser plus avant la discussion de cette question, nous sommes obligés d'envisager avec soin l'état physique des ferments.

4. *Propriétés physiques des ferments.* — Parmi les propriétés physiques des ferments, les plus dignes d'intérêt sont relatives à leur solubilité ou à leur insolubilité, à leur état, à leur forme et à leur pouvoir rotatoire.

Certains ferments sont solubles dans l'eau, d'autres y sont insolubles; tous sont insolubles dans l'alcool, dans l'éther, etc.

Tous les ferments connus sont solides ou susceptibles d'être amenés à l'état solide par la dessiccation. Aucun ne cristallise. Cependant plusieurs d'entre eux possèdent une structure déterminée, identique avec celle de certains êtres organisés. Ceci établit entre les ferments une distinction fondamentale, et liée avec leur solubilité. En effet, les ferments solubles dans l'eau sont nécessairement privés de toute structure organisée. Tels sont la diastase, l'émulsine, la pancréatine, le ferment glucosique du sucre de canne. Toutes ces substances peuvent être dissoutes dans l'eau, précipitées de leur solution aqueuse par l'alcool, puis redissoutes, etc., sans perdre leur activité spéciale; pourvu toutefois que l'on évite de leur faire éprouver aucune altération due à la chaleur, à l'air, etc.

Mais il n'en est pas toujours ainsi. On a dit tout à l'heure qu'un certain nombre de ferments sont insolubles dans l'eau :

ceux-là possèdent en général une structure organisée qui les caractérise et qu'ils doivent à leur origine. Il y a plus : quelques-uns d'entre eux, la levûre de bière, par exemple, sont formés par des groupes de cellules vivantes, susceptibles de développement et de multiplication.

5. Parmi les observations physiques auxquelles les fermentations donnent lieu, il en est une qui mérite particulièrement de fixer l'attention : c'est l'existence du pouvoir rotatoire, soit dans les ferments, soit dans les corps fermentés, soit enfin dans les corps fermentescibles. Aussi est-il utile de signaler les faits qui établissent quelque relation entre les pouvoirs rotatoires et les phénomènes de fermentations; on indiquera ensuite les faits qui sont, au contraire, indépendants d'une telle relation.

Parlons d'abord des premiers, et disons quels sont les principes fermentescibles doués du pouvoir rotatoire. Les divers sucres et les matières azotées analogues à l'albumine, toutes substances éminemment fermentescibles, possèdent cette propriété optique; il en est de même de la salicine, de l'amygdaline, des saccharides en général, de l'acide tartrique, de l'amidon, etc., lesquels offrent aussi une aptitude toute particulière à fermenter.

Par le fait de la fermentation, le pouvoir rotatoire peut tantôt disparaître et tantôt subsister dans les produits qui en résultent. Il disparaît dans l'alcool, dans les acides lactique, butyrique, acétique, etc., tous corps formés par les sucres. Au contraire, il se conserve dans les glucoses engendrées par les fermentations de la salicine, de l'amygdaline, du sucre de canne, de l'amidon; il subsiste également dans l'alcool amylique, produit secondaire de la fermentation des sucres, etc.

Venons aux ferments eux-mêmes. Les matières azotées susceptibles de jouer le rôle de matières premières à l'égard des ferments, l'albumine par exemple, possèdent en général le pouvoir rotatoire. Il est vraisemblable que cette propriété subsiste dans beaucoup de ferments solubles, bien que la chose ne soit pas encore constatée avec certitude. Quant aux ferments insolubles, ils dérivent de matières qui possèdent le pouvoir rotatoire, comme on vient de le dire. Si on retrouvait le même caractère dans quelques-uns des produits de

leurs métamorphoses chimiques, on achèverait de rendre probable son existence dans le ferment lui-même. Au surplus, les relations qui existent parfois entre le pouvoir rotatoire du ferment et celui du principe fermentescible sont attestées par l'expérience suivante (1).

Sous l'influence d'un ferment spécial, l'acide tartrique dextrogyre est détruit; tandis qu'au contraire l'acide tartrique lévogyre est respecté. Le ferment dont il s'agit opère donc différemment vis-à-vis de deux acides identiques sous tous les points de vue, si ce n'est sous celui du sens opposé de leur dissymétrie moléculaire. Une telle diversité d'action semble indiquer que le ferment tartrique lui-même possède le germe de dissymétrie moléculaire qui est accusé par l'existence du pouvoir rotatoire.

Enfin une relation nouvelle entre cette même propriété physique et les fermentations résulte de la transformation de la mannite, substance privée du pouvoir rotatoire, en un sucre qui en est doué.

L'ensemble des faits précédents semble indiquer que le pouvoir rotatoire joue un certain rôle dans la plupart des fermentations; mais il n'est point prouvé que cette corrélation soit nécessaire et constante, dans tous les phénomènes du même ordre. En effet, il existe des substances optiquement inactives, telles que la mannite, la dulcite, la glycérine, les corps gras neutres, qui peuvent fermenter en engendrant des corps optiquement inactifs, tels que l'alcool, l'acide lactique, les acides gras, la glycérine. De plus, l'existence du pouvoir rotatoire dans tous les ferments n'a point encore été établie par l'expérience; dans certains cas même, tels que le dédoublement des corps gras neutres, elle paraît d'autant moins indispensable, que les mêmes effets peuvent être produits sous l'influence d'agents chimiques ordinaires, parfaitement définis, opérant au contact, à la façon des ferments, et cependant privés de pouvoir rotatoire.

6. *Nature chimique des ferments.* — La nature chimique des ferments se résume en peu de mots. Ce sont des corps

(1) Pasteur, *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 617; 1858.

analogues à l'albumine par leurs propriétés et par leur composition. Ils renferment en général de 45 à 54 centièmes de carbone, de 6 à 7 centièmes d'hydrogène, de 12 à 15 centièmes d'azote, des traces de soufre, de 25 à 35 centièmes d'oxygène et dès phosphates en proportion considérable. Ils ne sont ni acides ni alcalins. Aucun d'eux n'a pu être amené jusqu'ici à l'état de principe immédiat défini, doué de propriétés déterminées toujours identiques; mais les ferments solubles, la diastase notamment, se rapprochent beaucoup d'un semblable état. Les actions que les ferments éprouvent de la part des acides, des alcalis, de la chaleur et généralement des réactifs, sont comparables à celles que l'albumine et la gélatine subissent sous les mêmes influences. On rappellera à cet égard la distinction établie plus haut entre les ferments solubles et les ferments insolubles. La solution aqueuse des premiers est, dans la plupart des cas, coagulable par l'ébullition ou par l'intervention des acides, à la façon d'une dissolution d'albumine. Dans tous les cas, les ferments se distinguent par leur extrême altérabilité.

7. *Conditions dans lesquelles les ferments agissent.* — Pour exciter les fermentations, il faut se placer dans des conditions telles, que les ferments s'altèrent spontanément, ou bien sous l'influence de réactifs faibles : conditions faciles à réaliser, puisque les ferments sont des matières organiques transformables par les actions combinées de l'air, de l'eau et des réactifs, et qu'ils sont même plus particulièrement faciles à décomposer qu'aucune autre. En général, les conditions dans lesquelles s'exerce l'action des ferments sont précisément celles que l'on sait être capables de favoriser la putréfaction, c'est-à-dire :

1°. La présence de l'eau, laquelle est nécessaire pour dissoudre soit le principe fermentescible, soit les produits de sa transformation, soit le ferment lui-même;

2°. Le concours d'une certaine température, généralement comprise entre 25 et 40 degrés, mais qui peut dans certains cas s'élever jusque vers 60 degrés et même au-dessus, ou s'abaisser jusqu'à zéro;

3°. L'intervention, au début du phénomène, d'une certaine quantité d'oxygène, qui provoque un commencement d'altéra-

tion du ferment. Cette altération, et par conséquent les effets consécutifs, pourront d'ailleurs être fort différents, suivant que l'on mettra les matières directement en contact avec l'air, ou bien en contact avec cet air tamisé préalablement, par son passage à travers un tissu rempli de coton. On reviendra sur la discussion de ces faits.

7°. Dans tous les cas, l'action du ferment est successive et réclame le concours du temps, alors même que le ferment et le principe fermentescible sont tous deux en dissolution dans un même menstrue. Ce temps est d'autant plus long, que l'on opère à une température plus basse; il augmente surtout si l'on n'emploie pas le ferment spécifique dans l'accomplissement d'une fermentation définie.

8. Si l'on opère de façon à éviter la transformation chimique des ferments, la fermentation cesse de se développer. Pour atteindre ce but, il suffit de faire agir sur les ferments les causes qui s'opposent à l'altération spontanée des matières analogues à l'albumine.

Les ferments desséchés ne sont pas plus altérables que ne l'est l'albumine sèche. Les ferments chauffés à 100 degrés perdent souvent toute leur efficacité, au même titre que l'albumine cuite devient moins altérable, en changeant de nature. Les agents qui arrêtent ou ralentissent la putréfaction, sont également contraires à toute fermentation : tels sont, par exemple, l'acide sulfureux, l'acide hyponitrique, les sels de mercure, d'argent, de peroxyde de fer, le phénol, la créosote, le tannin, etc., et généralement les agents réducteurs qui s'opposent à l'altération de la matière organique, et les agents oxydants qui amènent aussitôt cette altération à un degré définitif. Les solutions très-concentrées des sels, de l'alcool et des matières minérales ou organiques très-solubles dans l'eau, ainsi que les liqueurs renfermant une certaine quantité d'acides minéraux à l'état de liberté entravent la fermentation. Souvent elles se bornent à en changer la direction, sans y opposer un obstacle complet. Ce sont là des faits qui trouvent chaque jour leur application dans la conservation des aliments et des matières animales et végétales.

Inversement, tout ce qui modifie trop profondément la nature chimique des ferments, anéantit leur activité. Il en est

ainsi des acides, des alcalis concentrés, de la chaleur portée à un trop haut degré, etc. Tout ceci est facile à comprendre. Ce sont d'ailleurs les mêmes agents qui détruisent l'albumine et les principes analogues.

9. *Changements éprouvés par les ferments.* — Que deviennent les ferments pendant le cours de leur action et surtout quel est leur état, au moment où elle est terminée? C'est là une des questions les plus essentielles dans leur étude, celle qui est destinée à jeter le jour le plus complet sur leur nature véritable. Aussi donne-t-elle lieu jusqu'ici aux controverses les plus nombreuses.

Lorsqu'un ferment agit, il ne subsiste point dans l'état où il se trouvait d'abord. Deux cas peuvent se présenter et doivent être soigneusement distingués : tantôt le ferment disparaît durant l'expérience; tantôt il se régénère à mesure et se retrouve à la fin de la réaction dans une proportion plus grande qu'au commencement. Examinons ces deux cas séparément.

1°. Le ferment produit son effet une fois pour toutes et s'épuise en agissant. Ici, il existe une certaine relation entre le poids du ferment employé et celui du principe fermentescible détruit. Si l'on observe cette proportion, le principe fermentescible disparaît jusqu'au bout, et ce qui reste de la matière du ferment à la fin de l'expérience, devient complétement inactif. Mais si le ferment est employé en quantité moindre qu'il n'est nécessaire, il disparaît encore complétement, tandis qu'une portion du principe fermentescible se décompose à la manière ordinaire; une autre portion de ce dernier demeure inaltérée. Au contraire, si le ferment est en excès, le principe fermentescible disparaît entièrement, tandis qu'une portion de la substance du ferment conserve son activité propre.

Quand le ferment s'épuise ainsi, il change de nature chimique et il éprouve une décomposition, ou plutôt une transformation spéciale, dont le sens est déterminé en grande partie par l'influence du principe fermentescible. Ainsi, par exemple, une matière animale en putréfaction, introduite dans une dissolution sucrée, ne tarde pas à y provoquer la fermentation alcoolique; mais, en même temps, la décomposition putride du corps azoté s'arrête et elle est remplacée par un autre mode de

transformation : bref, le corps fermentescible et le ferment se décomposent simultanément, en exerçant l'un sur l'autre une influence réciproque. Seulement, et c'est là ce qui donne au phénomène sa physionomie essentielle, les deux mutations s'opèrent parallèlement, sans que la matière chimique du ferment et celle du principe fermentescible entrent d'ordinaire en combinaison pour former les produits fondamentaux, soit pendant la durée du phénomène, soit après son accomplissement.

Les explications qui précèdent concernent surtout le cas où le ferment azoté s'épuise et disparaît en exerçant son activité spécifique. Elles sont vraies pour toutes les fermentations, pourvu que les liqueurs ne renferment point autre chose que le ferment lui-même et le principe fermentescible; mais si ces liqueurs contiennent en outre quelque matière azotée d'origine animale ou analogue, les choses peuvent se passer bien différemment.

2°. En effet, le ferment, à mesure qu'une portion de sa matière s'épuise, se régénère parfois aux dépens de la substance azotée étrangère : de telle sorte qu'il se retrouve à la fin de l'expérience en quantité égale ou même supérieure à sa proportion primitive. C'est ce qui arrive dans la fabrication de la bière, et ce dont la fermentation alcoolique des sucres fournit un exemple frappant.

Une semblable multiplication du ferment rappelle le développement et l'accroissement des êtres organisés au sein d'un milieu favorable à leur existence. Entre ces deux phénomènes la ressemblance va plus loin encore et semble être poussée jusqu'à l'identité. En effet, les ferments qui se multiplient possèdent en général une structure organisée : ce sont des végétaux ou des animaux microscopiques appartenant à des espèces définies. L'apparition de ces êtres coïncide avec celle de certaines fermentations; leurs germes suffisent même pour les exciter, s'ils trouvent en même temps les matériaux azotés nécessaires à leur évolution. On reviendra sur ces faits à l'occasion de la fermentation alcoolique. Mais ce qui précède suffit pour montrer comment on est conduit à assimiler la reproduction et la multiplication de certains ferments à un phénomène vital : les cellules qui les constituent semblent s'ensemencer, se reproduire et se multiplier à la manière d'un végétal ordinaire.

Mais ceci explique leur évolution, sans rendre compte de leur action spécifique.

Les développements qui viennent d'être donnés montrent combien sont diverses et compliquées les conditions des fermentations. Aussi, avant d'en discuter la signification générale, croit-on nécessaire d'exposer les faits particuliers qui s'observent dans les fermentations les mieux connues. Ces détails sont indispensables pour qu'il devienne possible de résumer ensuite les caractères généraux et abstraits qui se retrouvent dans toute fermentation.

§ 5.

Les fermentations doivent être désignées et classées en tenant compte de trois éléments, savoir : la nature des produits fermentés, la relation définie qui existe entre ces produits et les principes fermentescibles, enfin la nature des ferments.

Quelques développements sont ici nécessaires; car à mesure que les faits nouveaux se multiplient, la nomenclature des fermentations donne lieu à des malentendus nombreux qui tendent à passer des mots dans les idées, et qui jettent une grande confusion dans l'exposition et dans l'interprétation des phénomènes.

Les trois éléments ci-dessus étant également essentiels dans toute fermentation, ils devront être compris au même titre dans la désignation d'une fermentation particulière. Par exemple, rien n'est plus clair que les dénominations suivantes :

Fermentation dextrinique de l'amidon sous l'influence de la diastase;

Fermentation par dédoublement de la stéarine sous l'influence de la pancréatine, etc.

Dans le cas où plusieurs produits se forment à la fois aux dépens d'un même principe, tous devront être signalés dans un énoncé rigoureux. Ainsi l'on devra dire :

Fermentation alcoolique, glycérique et succinique du sucre de canne sous l'influence de la levûre de bière;

Fermentation alcoolique et lactique du sucre de canne sous l'influence de la gélatine;

Fermentation alcoolique et lactique de la mannite sous l'influence de la gélatine, etc.

Ce sont là les seules désignations précises qui puissent exprimer complétement les faits observés. Elles ne donnent lieu à aucune équivoque.

Mais ces dénominations sont trop longues, et, pour la commodité des expositions, il est souvent utile de les abréger. Ici interviennent certaines conventions : on se bornera à indiquer celles qui ont été suivies dans le cours de ce Chapitre. Les voici.

Toutes les fois qu'une fermentation donne naissance à plusieurs produits simultanés et qui ne paraissent pas dépendre les uns des autres; au lieu de regarder ces produits comme ceux d'une fermentation unique et compliquée, on a cru préférable de les déduire de la coïncidence de plusieurs fermentations simples, développées à la fois ou consécutivement.

Ainsi au lieu de dire : fermentation alcoolique, glycérique et succinique du sucre de canne sous l'influence de la levûre de bière;

On distinguera la *fermentation alcoolique du sucre de canne sous l'influence de la levûre de bière;*

La *fermentation glycérique du sucre de canne, etc.,*

Et la *fermentation succinique du sucre de canne, etc.*

Au lieu de dire : fermentation alcoolique et lactique de la mannite sous l'influence de la gélatine, on distinguera la *fermentation alcoolique de la mannite sous l'influence de la gélatine,*

Et la *fermentation lactique de la mannite, etc.*

On est ainsi conduit à exprimer la transformation du principe fermentescible, sinon par une équation unique, du moins par un système convenable d'équations simultanées, que l'on convient de regarder comme indépendantes les unes des autres.

Ces conventions permettent de simplifier l'exposition des phénomènes multiples et complexes qui s'offrent à nous dans les fermentations. A ce titre, elles constituent un artifice logique très-utile et employé jusqu'ici par presque tous les auteurs. Du reste, cette manière de représenter les phénomènes par un système d'équations distinctes ou simultanées est générale en chimie organique; elle s'applique, non-seulement

aux fermentations, mais à toutes les autres transformations.

On a dit ailleurs (*voir* p. 344) pourquoi ce mode d'exposition a été adopté, et comment il semble plus conforme à la nature des choses; car la simultanéité des réactions paraît le plus souvent due à la coexistence de conditions distinctes. Dans tous les cas où l'on réussit à séparer convenablement ces conditions par l'analyse scientifique, on simplifie les effets et on tend à les réduire à un seul. Les mêmes remarques s'appliquent aux fermentations : elles conduisent à envisager dans la dénomination de chacune d'elles un produit unique, développé aux dépens d'un principe déterminé, sous l'influence d'un ferment défini.

Mais les noms ainsi formés sont encore trop longs pour la commodité du discours et l'on est de nouveau conduit à les abréger. On supprime d'abord le nom du ferment, en tenant compte seulement du produit fermenté et du principe fermentescible :

Fermentation alcoolique du sucre de canne;

Fermentation alcoolique de la mannite;

Fermentation par dédoublement de la stéarine, etc.

Enfin, pour plus de généralité, on peut supprimer jusqu'au nom du principe fermentescible et réunir dans une seule catégorie tous les phénomènes dans lesquels les effets généraux sont les mêmes.

La *fermentation alcoolique* et la *fermentation lactique*, par exemple, comprennent deux groupes de faits généraux; ceux-ci se partagent chacun en plusieurs divisions, suivant la nature des principes fermentescibles; enfin chacune de ces dernières divisions se subdivise d'après la diversité des ferments.

§ 6.

Ces définitions préliminaires étant établies, nous distinguerons dans les fermentations les groupes généraux qui répondent aux effets et aux produits suivants.

1°. Un principe fermentescible complexe se dédouble en deux ou trois principes distincts, qui peuvent être regardés comme ses générateurs. Sa métamorphose s'exprime par une équation simple; ce qui arrive, par exemple, lors de la résolu-

tion des corps gras neutres en acides gras et en glycérine sous l'influence du suc pancréatique :

$$C^{114}H^{110}O^{12} + 3H^2O^2 = 3C^{36}H^{36}O^4 + C^6H^8O^6.$$

Tristéarine. Acide stéarique. Glycérine.

C'est là le type des *fermentations par dédoublement*. Elles sont, en général, accompagnées par la fixation des éléments de l'eau.

2°. Cette dernière fixation peut constituer le phénomène essentiel, et s'opérer sur un principe naturel qui se transforme dans un autre principe, sans dédoublement. Telle est la métamorphose de l'amidon en glucose :

$$C^{12}H^{10}O^{10} + H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Amidon. Glucose.

C'est le type des *fermentations par hydratation*.

3°. A ces fermentations on peut opposer quelques exemples inverses, c'est-à-dire des *fermentations par déshydratation*.

4°. Le phénomène peut même se réduire à une simple transformation effectuée sans changement de poids et sans variation notable de fonction chimique : ce sont les *fermentations isomériques*. Le changement de l'amidon en dextrine en fournit un exemple.

5°. Dans les *fermentations alcooliques* des sucres, de la mannite, de la glycérine, etc., il se forme deux ou trois produits principaux et corrélatifs, savoir l'alcool, l'acide carbonique et, parfois, l'hydrogène. Leurs poids réunis peuvent représenter, à peu de chose près, celui du principe décomposé. Cependant la métamorphose est moins nette que dans les cas précédents; car une petite portion de la matière contenue dans le principe fermentescible donne naissance simultanément à plusieurs produits accessoires, moins abondants que les produits principaux. Mais on peut, par convention, comme on l'a dit plus haut, établir une équation régulière entre le principe initial et les résultats essentiels de sa métamorphose. C'est ainsi que l'on représente la fermentation alcoolique des glucoses par une équation établie seulement entre le corps sucré, l'alcool et l'acide carbonique :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^4H^6O^2 + 2C^2O^4.$$

Glucose. Alcool Acide carbonique

Il en est de même de la fermentation alcoolique de la mannite, dans laquelle l'alcool, l'acide carbonique et l'hydrogène sont les produits dominants :

$$\underset{\text{Mannite.}}{C^{12}H^{14}O^{12}} = \underset{\text{Alcool.}}{2\,C^4H^6O^2} + \underset{\text{Acide carbonique.}}{2\,C^2O^4} + \underset{\text{Hydrogène}}{H^2}.$$

6°. Les circonstances où des acides prennent naissance doivent être envisagées séparément. La formation d'un acide comprend plusieurs cas de fermentation tout à fait distincts, suivant la nature de l'acide qui prend naissance. Les cas les plus simples sont relatifs aux *fermentations lactiques*.

La production de l'acide lactique peut s'opérer sans changement de composition centésimale :

$$\underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} = \underset{\text{Acide lactique.}}{2\,C^6H^6O^6}.$$

Dans d'autres cas, elle est accompagnée par une fixation d'eau, ce qui arrive avec l'amidon; ou par un dégagement d'hydrogène, ce dont la mannite fournit un exemple.

7°. La fermentation peut engendrer un ou plusieurs acides, par suite d'une décomposition plus compliquée que les précédentes, par exemple d'une réduction opérée aux dépens du principe fermentescible.

Tel est le cas de la formation de l'acide butyrique aux dépens des sucres :

$$\underset{\text{Glucose}}{C^{12}H^{12}O^{12}} = \underset{\text{Acide butyrique.}}{C^8H^8O^4} + \underset{\text{Acide carbonique.}}{2\,C^2O^4} + \underset{\text{Hydrogène}}{H^4}.$$

Ceci représente l'une des *fermentations butyriques*.

8°. D'autres fermentations acides s'effectuent avec le concours de l'oxygène de l'air, lequel se fixe sur le principe fermentescible. Telle est la *fermentation acétique* de l'alcool :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + O^2 = \underset{\text{Acide acétique}}{C^4H^4O^4} + H^2O^2;$$

telles semblent être aussi plusieurs des fermentations désignées sous le nom d'*érémacausies*.

9°. Les fermentations qui précèdent ont été citées en premier lieu parce qu'elles sont les plus nettes et les mieux étudiées; on pourrait en étendre extrêmement la liste. Sans

aborder les cas nombreux sur lesquels nos connaissances sont encore trop imparfaites, on croit nécessaire de dire quelques mots des fermentations dans lesquelles un principe sucré se change en un autre principe sucré, telles que la *fermentation mannitique des sucres* et leur *fermentation glycérique*.

10°. Jusqu'ici nous avons cité surtout des fermentations propres à métamorphoser un principe organique en des principes plus simples, effet dont le caractère est purement analytique. Mais un tel caractère n'est point essentiel à la définition des fermentations. On conçoit, en effet, que toute décomposition d'un principe organique puisse être renversée, de façon à reproduire le principe primitif, au moyen des corps dans lesquels il avait été résolu, en opérant sous l'influence de causes réciproques avec celles qui ont produit la décomposition. A chaque fermentation doit donc répondre une fermentation inverse, effectuée par des agents du même ordre et destinée à recomposer ce que la première a dissocié. Ce sont les *fermentations synthétiques*, opposées aux *fermentations analytiques :* leur connaissance nous permettra sans doute de reproduire les mécanismes par lesquels les principes immédiats se forment au sein des êtres vivants. Un seul exemple de ce genre nouveau de fermentations synthétiques est connu jusqu'à présent : c'est la métamorphose de la glycérine et de la mannite en un sucre véritable ou *fermentation saccharine de la mannite et de la glycérine*.

§ 7.

FERMENTATIONS PAR DÉDOUBLEMENT.

I.

Dans ces fermentations, un principe naturel ou artificiel se résout en deux, en trois ou en un plus grand nombre de principes carbonés, le plus souvent avec fixation des éléments de l'eau. Les corps nouveaux sont d'ailleurs tels, qu'ils peuvent, en général, être envisagés comme les générateurs de la substance primitive et comme susceptibles de la reproduire par leur combinaison réciproque. Cette définition comprend la *fermentation des corps gras neutres* ou *glycérides* et la *fermenta-*

tion des saccharides : ce sont là deux catégories de composés aptes à fournir une substance sucrée par suite de leur dédoublement. Elle s'applique également à la *fermentation de* quelques *éthers* et à la *fermentation de* certains *amides*. En effet, tous ces corps complexes sont susceptibles de se dédoubler sous l'influence des ferments, pourvu qu'ils soient placés dans des conditions convenables. Il suffit particulièrement qu'ils soient solubles dans l'eau ou susceptibles d'être mélangés intimement avec elle à l'état d'émulsion homogène.

La plupart d'entre eux appartiennent à l'économie vivante : ils y éprouvent parfois, sous des influences tout à fait semblables, les mêmes métamorphoses que dans nos laboratoires. Par là s'explique notamment, de la manière la plus heureuse et sans le concours d'agents chimiques énergiques, la transformation soudaine de certains principes physiologiquement inactifs en des principes nouveaux beaucoup plus actifs.

C'est par cette voie que divers principes neutres, la butyrine et la stéarine par exemple, fournissent des principes acides, tels que les acides butyrique et stéarique. D'autres principes, tels que l'urée, engendrent des alcalis énergiques. Des principes insolubles, tels que les corps gras neutres, ou peu solubles, tels que la salicine, se transforment en des principes très-solubles dans l'eau, tels que la glycérine, la glucose et la saligénine. Certains principes amers, tels que la salicine, fournissent des principes doux, tels que la saligénine ; des principes inodores, tels que l'amygdaline, produisent des essences odorantes, etc. On peut voir encore une substance peu active sur l'économie, l'amygdaline, se changer soudain en un poison violent, l'acide cyanhydrique ; métamorphose d'autant plus frappante, qu'elle peut être provoquée dans l'estomac et jusque dans le sang. Il suffit d'introduire successivement, soit dans l'intestin, soit dans les veines d'un animal, l'amygdaline et l'émulsine, c'est-à-dire le principe fermentescible et le ferment correspondant. Chacun d'eux serait incapable de faire périr l'animal ; mais, sous leur influence simultanée, il est empoisonné (1).

---

(1) Cl. Bernard, *Leçons sur les effets des substances toxiques*, p. 97 ; 1857.

II. *Fermentations des corps gras neutres.*

1. On a particulièrement étudié le dédoublement des corps gras neutres, lorsqu'il se produit sous l'influence du suc pancréatique (1), c'est-à-dire de l'un des liquides qui concourent à la digestion.

En mélangeant ce suc avec un corps gras neutre naturel, tel que la butyrine, l'oléine, la stéarine, etc., on voit d'abord ce dernier entrer en émulsion. Si on maintient le mélange à une température comprise entre 30 et 40 degrés, le corps gras neutre s'acidifie peu à peu et se résout lentement, dans l'espace d'un jour ou deux, en acide gras libre et en glycérine. La butyrine fournit ainsi de l'acide butyrique; la stéarine et l'oléine fournissent des acides stéarique et oléique. Les corps gras neutres formés par les acides volatils, par l'acide butyrique notamment, s'acidifient plus aisément que tous les autres :

$$\underset{\text{Monobutyrine.}}{C^{14}H^{14}O^{8}} + H^{2}O^{2} = \underset{\text{Acide butyrique.}}{C^{8}H^{8}O^{4}} + \underset{\text{Glycérine.}}{C^{6}H^{8}O^{6}}.$$

Peut-être ces phénomènes jouent-ils un certain rôle dans la digestion.

Non-seulement les corps gras naturels se dédoublent sous l'influence du suc pancréatique; mais il en est de même des corps gras artificiels, de la monobutyrine en particulier. On a déjà dit que c'est là une nouvelle preuve de l'identité des corps gras artificiels avec les corps gras naturels; cette identité se trouve ainsi confirmée jusque dans les effets produits par des agents physiologiques.

2. Le rôle du suc pancréatique étant défini, il reste à préciser la nature de cette substance. Or il est facile de reconnaître que son activité réside dans une matière déterminée, dans un ferment spécifique, à savoir la *pancréatine*. Pour isoler ce ferment, il suffit de précipiter le suc pancréatique par l'alcool : le précipité renferme la pancréatine. Elle peut être redissoute, précipitée de nouveau, et purifiée ainsi, de façon à acquérir certains des caractères d'un principe immédiat pro-

(1) *Voir* Cl. Bernard, cité p. 54 de ce volume.

prement dit. C'est une matière azotée, analogue à l'albumine, soluble dans l'eau et coagulable par la chaleur. La coagulation lui enlève son activité, et celle-ci disparaît également avec une grande facilité, sous l'influence d'un commencement d'altération spontanée.

Il est essentiel de remarquer que la pancréatine ne présente aucune structure organisée, puisqu'elle agit à l'état de dissolution et qu'elle peut être rendue tour à tour soluble et insoluble, sans perdre son activité.

3. Si l'on étudie de plus près sa manière d'agir, on reconnaît qu'il faut un poids fini de pancréatine pour déterminer le dédoublement d'une quantité déterminée de corps gras neutre. De plus, l'activité de la pancréatine s'épuise par le seul fait de son exercice. Mais on n'a encore observé avec précision, ni la relation entre le poids de la pancréatine et celui du corps gras neutre qu'elle peut dédoubler, ni les transformations chimiques qu'elle éprouve, en exerçant son action.

4. Un ferment analogue ou identique avec la pancréatine paraît exister dans les graines oléagineuses. Pour reconnaître ce fait, il suffit de broyer ces graines, de façon à mettre en rapport le corps gras et le ferment, jusque-là contenus dans des cellules distinctes. On abandonne la masse à elle-même sous l'influence d'une douce chaleur; bientôt il s'y établit une fermentation qui résout les huiles neutres contenues dans ces graines en acides gras et en glycérine (1).

Ces effets sont analogues à ceux que produit la pancréatine; mais jusqu'à présent on n'a point cherché à isoler le ferment contenu dans les graines oléagineuses, ni à l'étudier d'une manière spéciale. Remarquons d'ailleurs dans cette circonstance que, si l'on opère avec le concours de l'air, on voit intervenir un phénomène secondaire d'un ordre différent, à savoir l'oxydation de l'acide oléique.

5. A côté des effets développés par les ferments spécifiques que l'on vient de signaler, viennent se ranger ceux qui sont produits en général sous l'influence des matières azotées, mélangées avec le corps gras neutre et employées à l'origine sous

---

(1) *Voir* p. 53.

un état parfois très-différent de celui du ferment spécifique. Plus lentes que les premières et moins étudiées, ces actions n'en sont pas moins attestées par le dédoublement spontané de l'huile de palmes, par le rancîment des graisses et par celui du beurre. Ce dernier est dû surtout à la mise en liberté de l'acide butyrique, plus odorant que la butyrine primitive. Dans tous les cas, les effets sont produits ou accélérés par la présence de petites quantités de matières azotées, agissant avec le concours de l'eau nécessaire à la réaction.

On peut citer encore au même point de vue la formation du gras de cadavre, dernier résidu que fournissent les débris animaux, toutes les fois qu'ils sont placés dans certaines conditions. Cette substance est constituée surtout par des acides gras libres, et paraît tirer son origine d'un dédoublement des corps gras neutres primitivement contenus dans l'économie. Certains produits de ce dédoublement subsistent plus longtemps que les autres matières animales, en raison de la résistance marquée des acides gras à toute décomposition ultérieure.

Le rôle du ferment dans tous ces phénomènes est plus obscur que dans les premiers; car on ne sait ni quelles transformations il éprouve, ni s'il passe nécessairement, en devenant actif, par un état comparable à celui de la pancréatine.

III. *Fermentation des saccharides.*

1. Les amandes amères sont inodores : l'essence qui porte leur nom n'y préexiste point à l'état de liberté (1). Mais elles renferment un principe amer particulier, de nature cristallisable, inodore, privé de propriétés vénéneuses bien caractérisées; ce principe peut être extrait au moyen de l'alcool. C'est l'amygdaline.

Si on traite par l'eau les amandes amères, après avoir séparé l'amygdaline, on n'observe rien de spécial. Elles n'acquièrent ni odeur nouvelle, ni propriétés vénéneuses. Mais si on les broie avec de l'eau, à l'état brut, et sans extraire l'amygdaline,

(1) Robiquet et Boutron-Charlard, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLIV, p. 352; 1830. — Liebig et Wöhler, même Recueil, t. LXIV, p. 185; 1837.

bientôt le mélange devient très-odorant; il s'y développe de l'essence d'amandes amères, de la glucose et un principe extrêmement vénéneux, l'acide cyanhydrique; tandis que l'amygdaline disparaît.

Tous ces résultats s'expliquent par la transformation de l'amygdaline; ils sont produits par un simple dédoublement, et par la fixation des éléments de l'eau. On représente ce dédoublement à l'aide de l'équation suivante :

$$\underset{\text{Amygdaline.}}{C^{40}H^{27}AzO^{22}} + 4HO = \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{2}} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{C^{2}AzH} + \underset{\text{Glucose.}}{2C^{12}H^{12}O^{12}}.$$

L'agent qui provoque ces métamorphoses remarquables n'est autre chose qu'un ferment spécial désigné sous le nom d'*émulsine* (1). C'est ce qu'il est facile d'établir, en isolant, d'une part, le principe fermentescible, l'amygdaline, et, d'autre part, le ferment.

Ce dernier existe seul dans les amandes douces, circonstance qui permet de l'obtenir aisément. Il suffit de couper les amandes en morceaux et de les faire digérer avec de l'eau à une douce température. L'émulsine se dissout; on la précipite par l'alcool. Après l'avoir isolée, on peut la redissoudre encore dans l'eau, puis la reprécipiter par l'alcool; bref, la purifier à la manière d'un principe chimique ordinaire.

L'émulsine ainsi obtenue est une matière blanche et amorphe, analogue à l'albumine; elle renferme de l'azote et des phosphates. Elle peut être précipitée par l'acétate de plomb, puis séparée de l'oxyde de plomb, et garder cependant ses propriétés. Si l'on abandonne ses dissolutions à elles-mêmes, l'émulsine se putréfie et perd à la longue son activité spécifique. Elle la perd également lorsqu'elle est chauffée à 100 degrés.

Les propriétés chimiques qui précèdent ne suffisent pas à elles seules pour caractériser l'émulsine; car elles appartiennent également à un grand nombre de matières azotées de nature animale; mais ce qui distingue particulièrement l'émulsine, c'est son action comme ferment. Il suffit de la dissoudre dans l'eau et de la mettre en présence de l'amygdaline,

---

(1) Synonyme : synaptase.

avec le concours d'une douce chaleur, pour provoquer la formation de l'essence d'amandes amères, de la glucose et de l'acide cyanhydrique; action d'autant plus remarquable, qu'une très-petite quantité d'émulsine a la propriété de transformer par fermentation une proportion considérable d'amygdaline.

Le seul point qui reste à éclaircir, c'est la métamorphose simultanée qu'éprouve l'émulsine. En effet, ce ferment, en même temps qu'il produit son effet, perd ses caractères distinctifs et son activité spécifique. Il est probable que sa composition et ses autres propriétés ne demeurent point les mêmes. Mais jusqu'à présent on n'a point recherché quels changements chimiques l'émulsine se trouve avoir subis à la fin de l'expérience.

Si l'émulsine présente les caractères d'un ferment spécifique, plus actif qu'aucun autre vis-à-vis de l'amygdaline, cependant cette action n'est point absolument caractéristique de l'émulsine, la plupart des matières azotées d'origine animale produisent les mêmes effets. Mais elles agissent au bout d'un temps plus long et d'une manière moins régulière. Il est possible que leur influence s'exerce seulement à la suite de métamorphoses préalables, qui les ramèneraient à la même constitution chimique que l'émulsine.

2. Les transformations de l'amygdaline ne sont point un fait isolé en chimie organique. En effet, on observe souvent dans les produits végétaux et animaux des phénomènes analogues, au moment où apparaissent des principes nouveaux, doués de propriétés saillantes. Telle est, par exemple, la formation de l'essence de moutarde. Cette essence ne préexiste point dans la farine de moutarde sèche; mais elle s'y forme rapidement, dès qu'on humecte celle-ci, effet qui résulte sans doute de l'influence d'un ferment particulier comparable à l'émulsine, et agissant sur un principe analogue à l'amygdaline (1).

3. C'est au même ordre d'effets que nous pouvons rapporter la fermentation de la salicine.

La salicine est un principe amer, cristallisable, contenu dans l'écorce des saules et de quelques autres arbres. Sa dissolu-

(1) Bussy, *Journal de Pharmacie*, 2e série, t. XXVI, p. 39; 1840. — Boutron et Fremy, même Recueil, p. 48.

tion aqueuse se décompose sous l'influence de l'émulsine, c'est-à-dire du même ferment qui a la propriété de dédoubler l'amygdaline. Par suite, la salicine fixe les éléments de l'eau et se résout en glucose et en saligénine (1) :

$$\underset{\text{Salicine.}}{C^{26}H^{18}O^{14}} + 2HO = \underset{\text{Saligénine.}}{C^{14}H^{8}O^{4}} + \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}.$$

La même métamorphose peut se produire sous l'influence de diverses matières azotées analogues à l'albumine; mais elle est alors bien plus lente et moins régulière, et elle donne lieu aux mêmes remarques que ci-dessus.

4. L'histoire de la salicine ne se borne pas à reproduire celle de l'amygdaline, au point de vue des fermentations; mais elle introduit dans leur étude générale tout un ordre de faits nouveaux, à savoir les fermentations des dérivés d'un principe, semblables à la fermentation du principe générateur lui-même.

En effet, la salicine peut être modifiée par substitution et changée en salicine chlorée, bichlorée, trichlorée, etc.; elle peut être oxydée de façon à perdre de l'hydrogène et devenir de l'hélicine. Or, la salicine chlorée, la salicine bichlorée, l'hélicine, etc., étant traitées par l'émulsine, se comportent précisément comme la salicine. Tandis que la salicine fournissait de la glucose et de la saligénine, ses dérivés chlorés fournissent de la glucose et de la saligénine chlorée, bichlorée, etc.; son dérivé oxydé fournit de la glucose et de l'aldéhyde salicylique, $C^{14}H^{6}O^{4}$, c'est-à-dire le produit normal de l'oxydation de la saligénine.

Un grand nombre de principes naturels et plus particulièrement ceux qui sont compris au nombre des principes amers, cristallisables et peu solubles, se comportent comme la salicine et comme l'amygdaline. Au contact de l'émulsine, ils se résolvent en divers principes nouveaux, parmi lesquels on rencontre en général la glucose ordinaire ou quelque sucre analogue.

5. Le changement du sucre de canne en sucre interverti, c'est-à-dire en un mélange à équivalents égaux de deux corps isomères, la glucose et la lévulose, mérite encore d'être rap-

---

(1) PIRIA, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIV, p. 257; 1845.

pelé ici. Car il peut s'opérer sous l'influence d'un ferment particulier sécrété par la levûre de bière, et il semble lié avec la constitution même du principe primitif, au même titre que toutes les métamorphoses précédentes (*voir* p. 258). On y reviendra plus loin.

IV. *Fermentation des éthers.*

L'analogie qui existe entre la constitution des glycérides, celle des saccharides et celle des éthers composés fait déjà pressentir que les derniers corps pourront éprouver, au même titre que les premiers, l'action des ferments. On peut citer dès à présent l'éther acétique, lequel éprouve un commencement de dédoublement sous l'influence du suc pancréatique (1). Toutefois, fort peu d'éthers ont été soumis jusqu'ici à ce genre d'épreuves.

Peut-être doit-on attribuer à une cause du même ordre la destruction des odeurs propres des plantes, sous l'influence de la fermentation, toutes les fois que ces odeurs sont dues à l'existence d'un éther composé.

V. *Fermentation des amides.*

1. Les mêmes remarques s'appliquent aux amides. Sous l'influence des ferments azotés, ils peuvent fixer les éléments de l'eau et se dédoubler, avec reproduction d'ammoniaque et d'un principe organique corrélatif.

C'est ainsi que l'urée, en présence de certains ferments azotés qui se trouvent dans l'urine, fixe les éléments de l'eau et se métamorphose en carbonate d'ammoniaque :

$$C^2H^4Az^2O^2 + 2H^2O^2 = C^2O^4, 2AzH^3, 2HO.$$

Les ferments qui produisent ce changement se déposent à l'état insoluble au fond des vases où l'on opère (2). Diverses observations tendent à prouver qu'ils résident parfois dans les tissus d'êtres organisés microscopiques.

---

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 273; 1854.

(2) *Voir* particulièrement JACQUEMART, cité dans le *Traité de Chimie* de M. DUMAS, t. VI, p. 380; 1843.

La même urée, mélangée avec du sucre et de la levûre de bière, peut aussi se métamorphoser en carbonate d'ammoniaque, comme si elle se trouvait entraînée dans la fermentation alcoolique du sucre.

2. L'acide hippurique contenu dans l'urine des herbivores s'y dédouble aussi spontanément, sous l'influence des ferments azotés naturels, et reproduit de l'acide benzoïque :

$$\underset{\text{Acide hippurique.}}{C^{18}H^9AzO^6} + H^2O^2 = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} + \underset{\text{Glycollammine.}}{C^4H^5AzO^4}.$$

3. L'allantoïne, autre principe naturel, se décompose également sous l'influence de la levûre de bière, avec régénération d'ammoniaque (1).

4. Des effets analogues pourront sans doute être observés avec une multitude d'amides naturels. Quand ils seront mieux connus, ils joueront un grand rôle dans l'analyse et dans l'explication précise des phénomènes complexes et obscurs confondus jusqu'ici sous le nom de *fermentations putrides.*

VI.

Les fermentations par dédoublement sont plus propres qu'aucune autre à mettre en lumière l'action véritable et la nature des ferments.

En effet, dans la plupart de ces fermentations, les ferments sont constitués par des principes amorphes, privés de toute organisation, solubles dans l'eau et précipitables de leur dissolution aqueuse par l'alcool et par l'acétate de plomb. Ces caractères les rapprochent extrêmement des principes immédiats chimiquement définis. Ils ne permettent point d'attribuer les effets qu'exercent de tels ferments à l'intervention de la force vitale. Car les ferments, une fois isolés, possèdent une action propre et indépendante de la vie et de l'organisation.

La nature même des effets que provoquent de semblables ferments est plus décisive encore ; puisque les phénomènes de dédoublement qui résultent de l'action de ces ferments peuvent être reproduits sans leur concours, et par des méthodes pure-

(1) WÖHLER, *Jahresb. von Liebig, für* 1853, p. 592.

ment chimiques. Ainsi, par exemple, les corps gras neutres se résolvent en glycérine et en acide gras, non-seulement sous l'influence de la pancréatine, mais aussi dans une multitude de réactions purement chimiques. Bien plus, on peut provoquer leur métamorphose à l'aide de composés minéraux, opérant avec tous les caractères des agents de contact. C'est ainsi que les acides étendus produisent, au même titre que les ferments, le dédoublement des corps gras neutres en acides gras et en glycérine; celui de la salicine, en glucose et saligénine; celui du sucre de canne, en deux glucoses isomériques, etc. Les dédoublements opérés par les acides ont un cachet d'autant plus décisif, qu'ils ne sont pas accompagnés par l'altération simultanée de l'agent qui les provoque; tandis que le dédoublement opéré par les corps azotés coïncide avec l'altération du ferment. Une telle complication serait de nature à jeter quelque obscurité sur le caractère véritable des fermentations par dédoublement, si on l'envisageait indépendamment de l'effet analogue qu'exercent les acides.

Rappelons enfin que l'identité d'action de substances aussi différentes que les acides étendus et les ferments éclaire d'un jour nouveau la constitution des principes qui se métamorphosent sous cette double influence. En effet, elle conduit à regarder comme essentielles et constitutives les substances définies qui se manifestent à la suite des dédoublements des principes complexes. On en déduit des méthodes d'analyse, plus délicates à certains égards que toutes les autres, et propres à conduire à des données nouvelles, relativement à la synthèse des composés dont elles révèlent la constitution. On peut même espérer en tirer un parti plus grand encore, si l'on remarque que le jeu des forces mis en œuvre dans ces phénomènes, mieux connu chaque jour, finira sans doute par être renversé et par être appliqué à recombiner les matières mêmes dont ces forces ont jusqu'ici déterminé la séparation.

§ 8.

FERMENTATIONS PAR HYDRATATION.

1. On comprend sous ce nom les fermentations dans lesquelles un principe organique fixe les éléments de l'eau et se

change dans un autre principe, unique comme le corps primitif. Voici quelques exemples de ce genre de phénomènes.

2. La transformation la plus frappante est celle de l'amidon en maltose, ou *fermentation maltosique de l'amidon:*

$$C^{12}H^{10}O^{10} + H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Amidon. Maltose.

Elle joue un grand rôle dans la physiologie végétale. En effet, au moment de la germination des graines de la plupart des végétaux, un changement remarquable s'opère dans la composition de leurs principes immédiats : l'amidon insoluble qu'elles renferment se liquéfie peu à peu et se transforme en des principes nouveaux, solubles dans l'eau, c'est-à-dire en dextrine d'abord, puis en glucose de malt. Ce sont précisément les mêmes phénomènes qui précèdent la fermentation alcoolique, dans la fabrication de la bière au moyen de l'orge germée.

On peut reproduire à volonté tous ces effets au moyen des mêmes principes, modifiés par les mêmes agents. En effet, dans les deux cas, ils sont provoqués par un ferment spécial désigné sous le nom de *diastase* (1).

Pour isoler ce ferment, il suffit de précipiter par l'alcool l'infusion aqueuse d'orge germée, après avoir coagulé l'albumine que renferme cette infusion en la portant à 75 degrés. La diastase ainsi séparée se redissout dans l'eau ; puis on la précipite de nouveau, etc. Bref, sa purification se termine comme celle de l'émulsine. La diastase n'est pas précipitable par le sous-acétate de plomb.

C'est un corps azoté, analogue à l'albumine. On peut la conserver à l'état sec, sans qu'elle demeure privée de son activité spécifique. Mais sa dissolution abandonnée à elle-même se putréfie bientôt et devient impropre à agir sur l'amidon. Le même changement s'opère sous l'influence d'une température de 100 degrés.

Voici quels sont les effets que la diastase peut déterminer.

Si on la fait agir sur l'empois, c'est-à-dire sur l'amidon gonflé

---

(1) PAYEN et PERSOZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LIII, p. ; 1833.

et distendu par l'eau, l'amidon se liquéfie et se dissout rapidement. L'action a lieu dès la température ordinaire; elle est plus rapide, si l'on échauffe les liqueurs, pourvu que l'on ne dépasse pas 60 ou 70 degrés. A mesure qu'elle s'exerce, l'amidon se change d'abord en dextrine, principe isomérique soluble dans l'eau. Puis la dextrine se métamorphose à son tour, fixe les éléments de l'eau et devient de la glucose de malt. 1 partie de diastase suffit pour transformer 2000 parties d'amidon. Mais quand elle a agi, elle a perdu ses propriétés spécifiques, en tant que ferment, et sa nature chimique paraît avoir changé. On n'a point encore examiné ce dernier point avec détail.

La diastase extraite de l'orge germée n'est point la seule substance apte à jouer le rôle de ferment, dans la fermentation maltosique de l'amidon. En effet, la salive et le suc pancréatique exercent sur l'amidon une action comparable à celle des infusions d'orge germée. La salive en particulier renferme une substance azotée, analogue à la diastase, et susceptible d'être isolée par la même méthode.

On retrouve également des phases et des effets analogues durant les métamorphoses de l'amidon hépatique en glucose (1).

Ce n'est pas tout: une matière azotée de nature animale en décomposition, quelle que soit son origine, peut remplir le même rôle que la diastase; mais elle agit avec plus de lenteur, d'une manière moins régulière et peut-être à la condition préalable de prendre, à la suite de ses décompositions, un état analogue à celui de la diastase. Ce point essentiel n'est pas encore éclairci.

3. Le sucre de lait peut éprouver la fermentation alcoolique, dans certaines conditions qui seront signalées plus loin. Avant de fournir de l'alcool, peut-être fixe-t-il parfois les éléments de l'eau, sous l'influence de ferments encore inconnus. S'il en était ainsi, ces ferments auraient la propriété de le changer en glucose lactique. Ce serait la *fermentation galactosique du sucre de lait*. Mais l'étude de tous ces phénomènes n'a pas encore été suffisamment précisée.

---

(1) Cl. Bernard, *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 578; 1857.

4. Enfin, ce serait ici le lieu de parler des changements que l'albumine, la fibrine et les principes analogues éprouvent durant la digestion. Avant d'être assimilés, ces principes se transforment. S'ils étaient insolubles ou coagulés, ils deviennent solubles dans l'estomac sous l'influence de la *pepsine*, ferment spécial contenu dans le suc gastrique.

La pepsine (1) est soluble dans l'eau; elle s'isole et se purifie en précipitant le suc gastrique par l'acétate de plomb, et décomposant le précipité par l'hydrogène sulfuré. On obtient un corps solide, précipitable par l'alcool de ses solutions aqueuses concentrées. Sa composition est analogue à celle de l'albumine. La pepsine n'agit sur la viande qu'à la condition d'être préalablement mélangée avec une petite quantité d'acide. Elle a aussi la propriété de faire cailler le lait, c'est-à-dire de coaguler la caséine contenue dans ce liquide. Il suffit de porter à 100 degrés une solution aqueuse de pepsine pour lui enlever son activité.

Tous ces caractères concourent à établir que la pepsine n'est point organisée, et qu'elle est comparable à l'émulsine et à la diastase.

Les effets qu'elle exerce sur l'albumine et sur la fibrine sont probablement dus à divers phénomènes d'hydratation et de dédoublement, comparables à ceux que produisent les acides. Mais on connaît encore trop peu la constitution chimique et les métamorphoses des matières analogues à l'albumine, pour qu'il soit possible de discuter aujourd'hui la fermentation produite par la pepsine avec toute l'exactitude convenable, et de préciser les changements qu'éprouvent, soit les principes azotés, soit le ferment lui-même.

5. En terminant cette exposition des principaux effets qui président aux fermentations par hydratation, deux points méritent d'être rappelés plus particulièrement, savoir :

1°. La nature des ferments les mieux connus parmi ceux qui provoquent de tels phénomènes. On a vu que ces fer-

---

(1) *Voir* les travaux de M. Eberlé, Schwann, etc., dans le *Traité de Chimie* de M. Dumas, t. VI, p. 376; 1843, et dans le *Manuel de Physiologie* de Muller, t. I, p. 449, traduction française; 1845.

ments sont solubles dans l'eau, précipitables par l'alcool, etc., bref, comparables aux principes immédiats chimiquement définis.

2°. Les effets de ces ferments, et spécialement ceux de la diastase sur l'amidon et sur la dextrine, peuvent être reproduits à l'aide de méthodes purement chimiques, telles que l'intervention des acides étendus. Ces derniers opèrent par action de contact, et le caractère incontestable des effets qu'ils exercent paraît de nature à éclairer ceux des ferments qui agissent de la même manière.

§ 9.

FERMENTATIONS PAR DÉSHYDRATATION.

Un seul exemple, encore mal défini, appartient à cette catégorie : c'est la *fermentation visqueuse* (1). Elle se développe parfois, lorsque l'on ajoute à une dissolution sucrée une décoction aqueuse de levûre de bière faite à chaud et filtrée. Au bout de quelques jours, en opérant à une température voisine de 30 degrés, le liquide devient visqueux et filant; en même temps il s'y forme des globules organisés qui semblent renfermer un ferment spécifique. A ce moment, la liqueur contient un principe gommeux, insoluble dans l'alcool et isomérique avec la dextrine, $C^{12}H^{10}O^{10}$. Divers produits secondaires se développent en même temps, et une portion du sucre demeure inaltérée. L'addition du tannin arrête la fermentation visqueuse. Cette fermentation se développe parfois dans les vins blancs.

On pourrait attribuer au jeu d'une fermentation spéciale, analogue à la précédente, le ligneux qui prend naissance en très-petite quantité durant l'action de la levûre de bière sur le sucre (2); mais ce phénomène est encore trop peu connu pour qu'on soit autorisé à le ranger au nombre des fermentations.

---

(1) *Voir* Desfosse et Peligot dans le *Traité de Chimie* de M. Dumas, t. VI, p. 335; 1843.

(2) Pasteur, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 409; 1860.

§ 10.

FERMENTATIONS ISOMÉRIQUES.

C'est dans ce groupe que l'on peut ranger la métamorphose de l'amidon insoluble en dextrine soluble, c'est-à-dire la *fermentation dextrinique de l'amidon*. Ce phénomène a été signalé plus haut comme un intermédiaire obligé de la fermentation maltosique de l'amidon. On attribue en général les deux changements successifs qu'éprouve l'amidon à une même action, celle de la diastase; mais il est possible que chacun d'eux corresponde à un ferment spécifique particulier.

La fermentation lactique pourrait également être rangée au nombre des fermentations isomériques. Toutefois, le changement de fonction en vertu duquel un sucre, c'est-à-dire une substance neutre, se transforme dans un acide, imprime à la formation de l'acide lactique un cachet tout particulier. En raison de cette circonstance et de l'importance que présente la fermentation lactique, on préfère l'exposer dans un paragraphe spécial.

§ 11.

FERMENTATIONS ALCOOLIQUES.

I.

1. Le jus de raisin, étant exprimé, se trouble bientôt, entre en ébullition, dégage de l'acide carbonique; au bout d'un certain temps, le mouvement s'arrête; le sucre contenu dans le jus primitif a presque entièrement disparu, et le liquide renferme une certaine quantité d'alcool nouvellement formé : le vin est fait.

Des phénomènes analogues se retrouvent, avec des nuances diverses, dans la fabrication des liquides employés comme boissons par presque tous les peuples. Qu'il s'agisse du jus du raisin, de celui de l'érable ou du jus du palmier, de la bière fabriquée avec l'orge germée, du cidre obtenu avec les pommes, de l'hydromel, ou bien enfin du lait aigri des Tartares, l'analyse chimique a prouvé que tous ces liquides doivent leurs pro-

priétés enivrantes à un seul et même principe, l'alcool. Ce n'est pas tout : quelle que soit la diversité des matières premières employées dans la fabrication des liquides fermentés, il n'en est aucune qui ne renferme dans son état naturel des principes appartenant au groupe des sucres, et ce sont ces principes sucrés qui engendrent l'alcool. Tel est le point de départ des faits relatifs à l'étude des fermentations alcooliques.

2. Les matières sucrées aptes à fermenter avec production d'alcool se partagent en trois groupes distincts, au point de vue de cette fermentation.

1°. Les unes l'éprouvent immédiatement sous l'influence de la levûre de bière et commencent à se transformer au bout de quelques heures de contact avec ce ferment : tels sont les diverses glucoses et le sucre de canne. Les produits principaux de la métamorphose de ces principes sont l'alcool et l'acide carbonique (1) :

$$\underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} = \underset{\text{Alcool.}}{2\,C^4H^6O^2} + \underset{\text{Acide carbonique.}}{2\,C^2O^4}.$$

La mélitose fermente aussi directement au contact de la levûre de bière; elle fournit, non-seulement de l'alcool et de l'acide carbonique, mais aussi un principe sucré isomérique, l'eucalyne, que la levûre n'altère point et dont le poids s'élève à la moitié de celui de la mélitose employée (*voir* p. 262).

2°. Il est d'autres substances sucrées qui ne fermentent point directement au contact de la levûre, du moins avec la même facilité que les précédentes. Pourtant elles s'en rapprochent parce qu'elles deviennent fermentescibles, après avoir subi l'action des acides : ceci s'explique, attendu que les acides les changent en des glucoses appartenant à la catégorie précédente. Tels sont le sucre de lait, la tréhalose et la mélézitose.

A côté de ces sucres, on doit ranger divers principes qui peuvent se représenter dans leur composition par du carbone uni aux éléments de l'eau et qui acquièrent également la propriété de fermenter, après s'être changés en glucoses sous l'in-

---

(1) LAVOISIER, *Traité de Chimie*, t. I, p. 139; 1793. — GAY-LUSSAC, *Annales de Chimie*, t. XCV, p. 311; 1815.

fluence des acides. Tels sont le ligneux, l'amidon, la dextrine, la gomme, l'inuline, la tunicine, etc.

3°. Les mêmes principes sont encore aptes à subir la fermentation alcoolique, dans des conditions différentes des précédentes, tout à fait indépendantes de l'emploi de la levûre de bière, et dont l'application est beaucoup plus générale. Ces nouvelles métamorphoses sont provoquées par des matières azotées distinctes de la levûre de bière.

Elles peuvent s'accomplir :

(*a*) Sur des sucres directement fermentescibles au contact de la levûre;

(*b*) Sur des sucres qui ne jouissent point de cette propriété, mais qui l'acquièrent sous l'influence des acides;

(*c*) Sur des principes isomériques, tels que la sorbine;

(*d*) Sur des hydrates de carbone distincts des sucres, mais susceptibles d'être changés en glucose par l'action des acides;

(*e*) Enfin sur des principes sucrés qui renferment un excès d'hydrogène, tels que la mannite, la dulcite et la glycérine. Quand les trois dernières fermentent, l'acide carbonique et l'alcool sont accompagnés par de l'hydrogène :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Mannite.}}{C^{12}H^{14}O^{12}} = 2\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + 2C^2O^4 + H^2, \\ \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} = \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + C^2O^4 + H^2. \end{array}\right.$$

De là plusieurs catégories de fermentations alcooliques, distinctes par la nature des principes fermentescibles et par celle des ferments, et qui vont être examinées séparément.

Pour n'omettre aucun fait essentiel, on traitera dans un paragraphe séparé de divers produits accessoires, obtenus dans les conditions de la fermentation alcoolique. La formation de ces produits accessoires n'a rien de surprenant, bien qu'elle ait été négligée dans les indications précédentes. En effet, les relations qui viennent d'être indiquées entre les principes fermentescibles et les produits fermentés, sont surtout destinées à représenter l'alcool et les substances corrélative. On y supprime, pour plus de simplicité, divers corps secondaires engendrés en même temps. Les uns de ces corps, tels que la glycérine, l'acide succinique, l'alcool amylique, etc., sont peu abondants, et

se développent dans la fermentation alcoolique provoquée par la levûre de bière; les autres, au contraire, tels que les acides lactique, butyrique, valérique, etc., sont très-abondants; leur proportion peut même approcher de celle de l'alcool; enfin ils prennent naissance dans les fermentations alcooliques provoquées par des matières azotées différentes de la levûre de bière. On rappellera d'ailleurs que l'on a dit plus haut comment chacun de ces produits accessoires pourrait être rattaché à une fermentation spéciale et correspondante.

II. *Fermentation alcoolique des glucoses provoquée par la levûre de bière.*

1. Les phénomènes les plus simples et les plus réguliers s'observent dans la réaction de la levûre de bière sur la glucose ordinaire.

Pour opérer avec cette substance sucrée, on la dissout dans 4 parties d'eau au moins, on y ajoute $\frac{1}{50}$ de son poids de levûre de bière ou davantage, et on maintient le tout à une température voisine de 30 degrés. Bientôt au sein du liquide se dégagent de petites bulles gazeuses, de plus en plus abondantes : leur production se prolonge durant quelques heures; puis elle devient de moins en moins rapide. Dans l'espace de vingt-quatre à trente-six heures la fermentation est à peu près terminée; cependant elle se prolonge encore, et ce n'est qu'au bout d'une semaine ou deux qu'elle finit par s'arrêter tout à fait. A ce moment, la glucose a disparu; elle s'est changée presque en totalité en alcool et en acide carbonique. L'acide carbonique s'est dégagé sous forme gazeuse; l'alcool demeure au sein des liqueurs et peut être isolé par la distillation.

Si l'on détermine le poids de l'acide carbonique et celui de l'alcool formés, on reconnaît que la somme de ces poids représente, à quelques centièmes près, celui du sucre mis en expérience.

2. Le ferment qui provoque de telles métamorphoses est la levûre de bière, substance insoluble qui se développe spontanément durant la fermentation alcoolique de la plupart des liquides sucrés naturels. Elle se produit en particulier dans celle des liquides que l'on emploie à la fabrication de la bière et du vin.

Dans le dernier cas, les effets ont une netteté toute particu-

lière. En effet, le jus sucré du raisin est clair et demi-transparent, au moment où on l'exprime, et il demeure tel, s'il est maintenu d'une manière absolue à l'abri du contact de l'air. Mais sous l'influence d'une seule bulle d'air, il entre en fermentation, se trouble et produit de l'alcool ; tandis que la levûre se sépare sous forme de dépôt et de pellicule insolubles. Les principes azotés qui donnent naissance à cette levûre paraissent résider dans les enveloppes du grain de raisin (1) ; elles demeurent séparées du jus sucré, tant que le fruit n'est point écrasé. Ce qui le prouve, c'est que le grain de raisin intact, abandonné à lui-même, peut se conserver longtemps, se dessécher, ou même pourrir, sans éprouver la fermentation alcoolique.

Quand on fabrique de la bière au moyen d'une infusion d'orge germée, il faut, en général, développer la fermentation à l'aide d'une levûre préexistante ; autrement cette transformation marche mal et irrégulièrement. Mais la levûre nécessaire pour une première opération, loin de s'anéantir en agissant, se multiplie et se retrouve à la fin en proportion plus considérable : malgré cette multiplication, elle conserve une activité comparable à celle qu'elle avait d'abord.

Tels sont les premiers caractères qui s'observent dans l'étude de la fermentation alcoolique des glucoses sous l'influence de la levûre de bière. Examinons maintenant de plus près les propriétés physiques et chimiques de la levûre de bière, les conditions dans lesquelles son action s'exerce, les métamorphoses qu'elle éprouve par le fait de son action sur les sucres, enfin les circonstances dans lesquelles elle peut prendre naissance. Après avoir passé tous ces faits en revue, nous dirons quelques mots des explications à l'aide desquelles on peut interpréter l'action que la levûre de bière exerce sur les sucres.

3. Commençons par l'étude des propriétés du ferment.

Observée au microscope (2), la levûre de bière se présente comme formée par une infinité de petits globules un peu allongés, dont le plus grand diamètre varie entre $\frac{1}{50}$ et $\frac{1}{100}$ de

---

(1) Fabroni, *Annales de Chimie*, t. XXXI, p. 301 ; 1799.

(2) Cagniard de Latour, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVIII, p. 206 ; 1838.

millimètre. Ces globules offrent les caractères des cellules organisées; ils sont constitués par une sorte de cryptogame, désigné sous le nom de *Mycoderma cerevisiæ* (Desmazières). Placés au sein d'un liquide sucré, en même temps qu'ils y excitent la fermentation, ils semblent se multiplier par voie de bourgeonnement. Des globules plus petits apparaissent accolés aux globules principaux et grossissent à côté d'eux, en formant des séries régulières et ramifiées de globules isolés. Voilà quel est l'aspect de la levûre de bière : on reviendra tout à l'heure sur les conséquences que l'on peut en tirer.

4. Si l'on détermine la nature chimique de la levûre de bière (1), on reconnaît qu'elle offre la composition d'un mélange variable, constitué par deux corps principaux, savoir une matière azotée insoluble, analogue à l'albumine, et une matière isomérique ou identique avec le ligneux. La proportion de la première peut s'élever aux $\frac{2}{3}$ du poids de la levûre sèche; celle de la seconde à $\frac{1}{4}$ ou à $\frac{1}{3}$. On en opère la séparation, en traitant la levûre par une lessive alcaline diluée, ou par l'acide acétique (2). Ces agents respectent le principe ligneux et dissolvent le principe azoté. On peut ensuite reprécipiter ce dernier par l'addition d'un acide; mais les principes ainsi séparés, soit qu'on les envisage isolément, soit qu'on les mélange de nouveau, ne jouissent plus des propriétés du ferment primitif. La levûre renferme, en outre, des phosphates, une petite quantité de matière grasse, etc.

5. L'attention des expérimentateurs s'est portée également sur les conditions dans lesquelles s'exerce l'action de la levûre de bière sur les sucres. Parmi ces conditions, quelques-unes sont très-dignes d'intérêt : ce sont celles qui concernent la conservation de la levûre, l'influence de la température, celle enfin des agents chimiques, tels que les acides, les alcalis, les sels, diverses substances organiques, etc.

1°. La levûre humide ne se conserve point; elle se décompose bientôt, en dégageant des gaz et en se putréfiant. Si l'on

---

(1) THENARD, *Annales de Chimie*, t. XLVI, p. 294; 1803. — PAYEN, DUMAS, cités par PASTEUR, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 374; 1860. — *Voir* aussi MITSCHERLICH dans la *Chimie* de Löwig, t. I, p. 226; 1846.

(2) SCHLOSSBERGER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LI, p. 193; 1845.

et n'est pas due à la présence de l'acide succinique (1). Plusieurs preuves peuvent être données à cet égard :

1°. Si l'on ajoute tout d'abord à une solution de sucre dans l'eau, la proportion d'acide succinique qui se serait produite à la fin d'une fermentation alcoolique ordinaire, opérée sur la même proportion de sucre, l'inversion du sucre s'opère infiniment plus lentement que sous l'influence de la levûre de bière. En moins de vingt-quatre heures, celle-ci intervertit complétement le sucre de canne; tandis que, dans ce laps de temps, l'acide succinique exerce seulement une action presque insensible.

2°. On peut rendre alcaline la dissolution de sucre, en y mêlant un peu de bicarbonate de soude (2), avant d'y ajouter la levûre de bière. Dans cette condition, la fermentation alcoolique se développe, bien que la liqueur demeure alcaline, et l'inversion du sucre se réalise également. Elle exige environ quarante heures, si l'on opère à une température voisine de 20 degrés.

D'après ces résultats, la levûre de bière remplit un double rôle vis-à-vis du sucre de canne; elle représente en réalité deux ferments distincts et successifs. On est donc conduit à chercher si l'action inversive de la levûre réside dans son ensemble, ou bien dans quelqu'un des principes contenus dans les tissus de ce végétal.

Cette dernière opinion est la véritable, comme on peut l'établir, en isolant le ferment qui produit la *fermentation glucosique du sucre de canne*. En effet, c'est un ferment soluble, comparable à la diastase et à la pancréatine. Pour l'obtenir, il suffit de délayer la levûre dans deux fois son poids d'eau, de faire digérer à froid et de filtrer : la dissolution possède à un haut degré la propriété d'intervertir le sucre de canne, même dans une liqueur alcaline. Son action s'exerce d'ailleurs sans donner lieu au développement immédiat d'êtres organisés, ni à celui de la fermentation alcoolique. On peut aller plus loin et prouver que la propriété inversive appartient à un principe particulier, contenu dans l'extrait aqueux de levûre: car il

(1) BERTHELOT, expériences inédites.
(2) Un dixième du poids du sucre.

rètent l'action de la levûre sont du même ordre que celles qui déterminent la coagulation et la transformation chimique de l'albumine et des matières analogues.

3°. Un rapprochement semblable se retrouve dans l'étude de l'influence qu'exercent les agents chimiques. En général, l'activité de la levûre est suspendue ou anéantie par ceux de ces agents qui détruisent les substances analogues à l'albumine; elle l'est également par les corps qui arrêtent la décomposition spontanée des mêmes substances (1).

Ainsi, par exemple, la présence d'un alcali libre en proportion notable, c'est-à-dire d'un corps capable de détruire l'albumine et les substances du même ordre, empêche la fermentation alcoolique. Cet effet est dû à l'altération chimique du ferment et non à l'alcalinité des liqueurs envisagée isolément; car la présence des bicarbonates alcalins, celle même des carbonates alcalins proprement dits, pourvu qu'ils ne soient pas en trop grand excès, ne s'oppose pas notablement à l'action de la levûre. Elle se borne à la ralentir.

La présence des acides minéraux, employés à la dose de quelques centièmes au moins, s'oppose à l'action de la levûre. Au contraire, une très-faible proportion d'un acide, et surtout d'un acide organique, facilite cette même action. Les carbonates de baryte, de manganèse, de zinc, de fer, les sulfates dilués de manganèse et de zinc, et même l'acétate de peroxyde de fer, les oxydes de plomb, de zinc et de cuivre ne s'y opposent pas, du moins complétement.

Mais les sulfates de fer et de cuivre, les acétates de cuivre et de plomb, les sels d'argent et de mercure, l'arrêtent complétement. Il en est de même de l'oxyde de mercure et, jusqu'à un certain point, du bioxyde de manganèse. L'action de ce dernier corps est d'autant plus curieuse, qu'il ne présente point de propriétés vénéneuses et qu'il n'empêche point les fermentations alcooliques provoquées sans le concours de la levûre de bière.

Enfin certaines matières organiques, telles que la créosote

(1) *Voir* spécialement : QUEVENNE, *Journal de Pharmacie*, 2e série, t. XXIV, p. 334; 1838. — BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 354 et suivantes; 1857.

et le phénol, annulent l'action de la levûre sur le sucre. Il en est de même d'une solution très-concentrée d'un principe très-soluble, tel que le chlorure de sodium, le sulfate de soude, la gélatine, la glycérine, l'alcool, le sucre même. Cette dernière circonstance explique pourquoi les vins très-riches en alcool retiennent encore une portion de matière sucrée non transformée.

On remarquera que tous ces faits peuvent trouver une application analogue dans la conservation des matières animales. En effet, ce sont en général les mêmes substances qui entravent la fermentation alcoolique et qui arrêtent ou ralentissent la putréfaction des matières animales.

6. La levûre étant ainsi définie dans ses propriétés, on doit se demander ce qu'elle devient par suite de la fermentation (1). Pour éclaircir ce point, il est nécessaire d'étudier les métamorphoses de la levûre, en opérant dans des milieux plus simples et mieux définis que le jus de raisin ou l'infusion d'orge germée. Soit une dissolution de glucose pure, à laquelle on ajoute la proportion de levûre strictement nécessaire pour produire une fermentation totale, c'est-à-dire un ou deux centièmes du poids du sucre. Quand la fermentation est accomplie, on reconnaît que la levûre a augmenté de poids (2) et changé d'aspect, aussi bien que de nature chimique. La proportion du ligneux et celle des matières grasses qu'elle contenait primitivement se sont accrues de quelques centièmes. Par suite, sa richesse centésimale en azote a diminué. Mais, en même temps, elle a perdu son activité spécifique et elle est devenue impropre à jouer ultérieurement le rôle de ferment alcoolique.

7. Ce sont là des effets bien différents de ceux qui s'observent dans la fabrication de la bière, puisque dans cette dernière opération le ferment se multiplie, en demeurant actif. Mais on peut se rendre un compte exact d'une telle diversité, en faisant agir la levûre, non sur du sucre pur, mais sur une dissolution qui renferme à la fois une matière azotée analogue à l'albu-

(1) *Voir* THENARD, *Annales de Chimie*, t. XLVI, p. 294; 1803. — QUEVENNE, *Journal de Pharmacie*, 2e série, t. XXVII, p. 589; 1841. — Et particulièrement PASTEUR, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 323; 1860.

(2) En tenant compte de la portion qui est entrée en dissolution.

mine ou même un sel ammoniacal à acide organique, et des phosphates ou mieux des cendres de levûre (1). C'est ainsi que l'on peut arriver à préciser les conditions du développement de la levûre et même celles de sa formation première.

La matière azotée la plus favorable au succès de ces expériences est celle qui est contenue dans une infusion aqueuse de levûre; on peut aussi employer la substance azotée non coagulable renfermée dans le sérum du sang, ou bien diverses autres analogues. Mais toutes ne sont pas également efficaces; l'albumine d'œuf, en particulier, paraît impropre à fournir les matériaux nécessaires pour le développement immédiat de la levûre de bière.

En résumé, la levûre, placée dans un milieu favorable, c'est-à-dire en présence d'une matière animale, de petites quantités de phosphates et d'une matière sucrée, se développe et se multiplie, en même temps que le sucre se décompose. Cette multiplication offre les caractères essentiels d'une végétation; car une portion de la levûre bourgeonne et donne naissance à de nouveaux globules, dans lesquels réside désormais son activité; tandis qu'une autre portion des globules déjà formés s'altère et se flétrit, à mesure que son action s'épuise.

On peut établir d'une manière plus nette les caractères véritables de cette multiplication de levûre, en opérant dans d'autres conditions : il suffit d'ajouter à une dissolution sucrée quelques-unes des matières azotées qui précèdent, des phosphates, puis une trace impondérable de levûre, pour voir celle-ci se développer peu à peu, et ses globules se multiplier, en provoquant la fermentation alcoolique.

Les résultats sont plus décisifs encore, si l'on remplace la matière azotée mise en expérience par un sel ammoniacal. La levûre se développe toujours, empruntant ses éléments azotés au sel ammoniacal, tandis que ce dernier disparaît en tout ou en partie, suivant sa proportion. Tous ces résultats sont fort intéressants au point de vue de la formation de la levûre. Mais, pour ne pas en exagérer le caractère, il est utile de faire remarquer que la fermentation alcoolique provoquée dans ces con-

(1) PASTEUR, *loco citato*.

ditions est fort imparfaite; elle commence aux dépens de la levûre primitive, puis elle languit et finit par faire place à d'autres fermentations, à la fermentation lactique en particulier.

8. Le même caractère imparfait se retrouve dans la fermentation alcoolique excitée avec le concours de l'air et d'une matière azotée, sans l'addition préalable de la levûre de bière. En effet, si l'on abandonne au contact de l'air une dissolution de sucre renfermant une matière azotée analogue à l'albumine et un phosphate, on voit souvent s'y développer une fermentation alcoolique. Dans ce cas, comme dans les précédents, la liqueur renferme des globules de levûre de bière au moment où la fermentation a lieu, et la formation de l'alcool est également accompagnée par celle de l'acide lactique.

La fermentation alcoolique du sucre, produite avec le seul concours de l'atmosphère, a été l'objet de bien des expériences. Il est prouvé aujourd'hui que son développement dans cette circonstance est toujours accompagné par celui des globules de levûre. Quant à l'origine de ces derniers, il est probable qu'elle vient des poussières de l'atmosphère, au sein desquelles flotteraient les semences des cryptogames correspondants à la levûre de bière.

C'est ce qui paraît résulter de l'ensemble des faits suivants :

1°. Si l'on fait bouillir un jus végétal fermentescible, de façon à détruire les germes qu'il peut renfermer, et si on l'enferme dans des vases où l'air ne peut pénétrer, la fermentation ne s'y développe point. Mais il suffit d'y laisser rentrer un peu d'air ordinaire pour la faire apparaître.

2°. Si cet air, avant d'arriver au contact de la liqueur sucrée, a traversé un tube chauffé au rouge, opération destinée à anéantir les semences végétales et les œufs animaux contenus dans cet air, il a perdu la propriété d'exciter la fermentation (1). Mais l'addition ultérieure d'une petite quantité d'air ordinaire la ranime presque aussitôt.

3°. En faisant passer l'air ordinaire à travers de l'acide sulfurique concentré, ou même à travers un long tube rempli de

(1) SCHWANN, cité dans Berzelius, *Jahresb.* pour 1837, traduction allemande p. 400. — URE et HELMHOLTZ, cités dans la *Chimie* de Löwig, t. I, p. 227; 1846.

coton, de façon à filtrer cet air et à le dépouiller des poussières qui y sont suspendues, on lui enlève la propriété d'exciter la fermentation (1).

4°. Cette même propriété réside dans les poussières fixées sur le coton : car il suffit de les introduire au sein de la liqueur qui ne fermentait pas dans l'expérience précédente, pour voir la fermentation se manifester aussitôt (2).

L'ensemble de ces phénomènes ne permet guère de douter que la production de la levûre dans ces circonstances ne soit comparable au développement d'un végétal au sein du milieu ensemencé par ses germes. Pour achever d'établir la nature véritable de la levûre, il reste à déterminer sa place dans la série des espèces végétales. C'est en effet ce que l'on a réalisé.

Après avoir décrit ses caractères botaniques et établi qu'elle représente l'une des phases intermédiaires du développement de certains végétaux (3), on a précisé la nature des cryptogames qu'elle fournit en se développant et celle des végétaux dont elle tire son origine.

Les premiers appartiennent à plusieurs espèces distinctes, comme on peut le reconnaître en cultivant la levûre : ce sont le *Penicillium glaucum*, diverses espèces de *Mucor*, de *Sporotrichum*, etc. Réciproquement, on peut ensemencer une solution sucrée renfermant une matière azotée et y introduire les spores de divers végétaux microscopiques. Les uns, tels que le *Penicillium glaucum*, plusieurs espèces de *Mucor* et d'*Ascophora*, l'*Ustilago carbo*, le *Stachylidium pulchrum*, l'*Uredo rosæ*, le *Phragmidium incrassatum*, le *Torula fructigena*, etc., développent dans cette dissolution des globules de levûre et une fermentation ; tandis que d'autres, tels que les spores des agarics et des bolets, ne produisent pas de fermentation. Pour rendre les résultats plus décisifs, on peut même chauffer à 100 degrés la liqueur sucrée, en plaçant dans son sein un petit tube scellé qui contient les spores secs. Après refroidissement, on abandonne la liqueur à elle-même : aucune fermentation

---

(1) Schröder et Dusch, *Ann. der Chemie und Pharm.*, t. LXXXIX, p. 232 ; 1854.

(2) Pasteur, *Comptes rendus*, t. L, p. 303 ; 1860.

(3) Turpin, *Comptes rendus*, t. VII, p. 387 ; 1837. — H. Hoffmann, *Archives des Sciences physiques naturelles et de Genève*, p. 337 ; avril 1860.

ne s'y développe; puis on brise le tube, les spores se répandent dans la liqueur et la fermentation se manifeste.

Ces diverses observations ne laissent aucun doute sur la nature de la levûre de bière : c'est un être organisé, et le développement de la levûre n'est autre chose que la multiplication de végétaux particuliers. Mais si la multiplication du ferment se trouve ainsi expliquée, son action sur le sucre n'en reçoit guère de lumière. Résumons ce que l'on peut dire aujourd'hui de plus net à cet égard.

9. D'après l'ensemble des faits qui précèdent, la levûre de bière présente un quintuple caractère :

1°. Elle possède une forme spéciale;

2°. Une nature chimique particulière;

3°. Elle renferme des matières azotées qui se transforment chimiquement en provoquant la fermentation;

4°. En même temps, ces matières empruntent au sucre une faible portion de leurs éléments;

5°. La levûre est un être organisé.

De là cinq hypothèses sur la cause véritable de la fermentation alcoolique. On va les exposer, en tenant compte de la nature vivante de la levûre.

1°. On peut attribuer la fermentation alcoolique à une action de contact (1), déterminée par la forme spéciale des globules de la levûre de bière, et comparable à l'action du platine spongieux.

2°. On peut rapporter cette action à la nature chimique de quelqu'un des principes insolubles que la levûre a la propriété de sécréter, c'est-à-dire la rapprocher de l'action des ferments solubles (2).

3°. On peut l'expliquer par un certain mouvement de décomposition, communiqué (3) au sucre par la métamorphose

---

(1) Berzelius, Sur les actions de contact et la force catalytique, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXI, p. 146; 1836. — Mitscherlich, même Recueil, 3e série, t. VII, p. 15; 1843.

(2) Berthelot, même Recueil, 3e série, t. L, p. 326; 1857; et expériences inédites.

(3) *Voir* Stahlii *Fundamenta Chymiæ*, pars III, p. 50 et suivantes; Norimbergæ, 1747. — Colin, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXVIII, p. 128; 1825; t. XXX, p. 42; 1825. — Liebig, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXI, p. 147 et suivantes; 1839.

simultanée des principes immédiats contenus dans la levûre.

4°. La levûre peut déterminer la décomposition du sucre, parce que les principes qu'elle renferme se combinent avec une petite proportion du sucre et détruisent l'arrangement du reste, lequel se trouve forcé de prendre un nouvel état d'équilibre.

5°. D'après la cinquième hypothèse (1), les germes vivants qui constituent la levûre se développent et se reproduisent aux dépens du sucre et de la matière azotée : ils s'en nourrissent, dans le sens le plus complet du mot, c'est-à-dire qu'ils assimilent ces corps à leur propre substance et les transforment en ligneux, en matière grasse, etc. En même temps, s'accomplit la métamorphose des tissus formés en premier lieu. C'est celle-ci qui engendre l'alcool, l'acide carbonique, l'acide succinique, la glycérine, etc. Les effets sont ici comparables à ceux que l'on observe dans la nutrition des êtres vivants en général. C'est ainsi qu'un animal, placé dans une chambre avec de l'air et des aliments, subsistera pendant plusieurs semaines, en se nourrissant de ces aliments et en fournissant à la place de l'acide carbonique, de l'urée et des principes excrémentiels. Dans cette manière de voir, l'équation ordinaire de la fermentation alcoolique cesse d'offrir une signification précise : elle représente seulement une relation imparfaite entre l'état initial et l'état définitif; mais elle ne tient pas compte des phénomènes intermédiaires.

Entre toutes ces explications, la dernière est celle qui place le plus loin l'interprétation précise du phénomène. Mais il ne faudrait pas croire qu'elle en supprime la nécessité. Loin de là : rapporter une métamorphose chimique à un acte vital, ce n'est pas l'expliquer. Au contraire, tous les efforts de la chimie physiologique ont pour but d'analyser les changements matériels qui se font dans les êtres vivants et de les ramener à une succession régulière d'actes chimiques déterminés. Si donc la transformation du sucre en alcool, en acide carbonique, en

---

(1) *Voir* Cagniard de Latour, Turpin, Schwann, *loco citato*. — Kutzing, dans Berzelius, *Jahresb.* pour 1837, traduction allemande, p. 402. — Quevenne, Pasteur, *loco citato*. — Löwig, *Chimie*, t. I, p. 223; 1846.

VIII. *Fermentation alcoolique de la sorbine* (1).

Les conditions de cette fermentation sont les mêmes que les précédentes, c'est-à-dire qu'elle réclame la présence d'une matière azotée d'origine animale et du carbonate de chaux. Elle ne réussit pas toujours; mais quand elle a lieu, le phénomène est d'autant plus net, que la sorbine, isomérique avec les glucoses, n'est pas transformable par les acides en un sucre directement fermentescible au contact de la levûre de bière.

IX. *Fermentations alcooliques de la glycérine, de la mannite, de la dulcite, etc.* (2).

Enfin la fermentation alcoolique peut être imprimée à la mannite, à la dulcite et à la glycérine, c'est-à-dire à des substances analogues aux sucres par leurs propriétés essentielles, mais beaucoup plus stables et caractérisées par la présence d'un excès d'hydrogène sur les proportions convenables pour former de l'eau avec leur oxygène.

La fermentation alcoolique de ces substances se produit sous l'influence d'une matière animale et du carbonate de chaux. En général, elle est accompagnée par un dégagement d'hydrogène : ce fait est une conséquence de la composition des corps fermentescibles.

La formation de l'alcool, ainsi provoquée en présence du carbonate de chaux, n'est point précédée par la mutation préalable de la mannite, de la glycérine, etc., dans un sucre proprement dit; si ce n'est dans des conditions très-particulières et sur lesquelles on reviendra plus loin.

La proportion de l'alcool, dans les conditions les plus favorables, peut s'élever à plus de 37 centièmes, c'est-à-dire répondre aux trois quarts du poids de la mannite métamorphosée. Ceci suffit pour établir que la production de l'alcool caractérise essentiellement la fermentation de la mannite.

Ici, comme avec les sucres proprement dits, l'influence des

(1) BERTHELOT, *loco citato*, p. 350.

(2) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 322. 1857.

duit peu abondant, prenant naissance au milieu d'une destructioncompliquée. Toutefois on a cru utile de la rappeler, parce qu'elle démontre la possibilité de préparer chimiquement l'alcool avec le sucre.

III. *Fermentation alcoolique du sucre de canne provoquée par la levûre de bière.*

1. Le sucre de canne, abandonné avec de la levûre de bière à une douce chaleur, entre en fermentation; il fournit de l'alcool et de l'acide carbonique, et les caractères généraux qui président à cette production d'alcool sont les mêmes, au premier aspect, que dans le cas des glucoses.

Cependant, si l'on étudie le phénomène avec plus de détails, on reconnaît qu'il présente deux phases bien distinctes : la seconde est à peu près identique avec la fermentation de la glucose; tandis que la première est une phase préparatoire, dans laquelle le sucre de canne, $C^{24}H^{22}O^{22}$, fixe les éléments de l'eau et se change en un mélange de deux glucoses, isomères. C'est leur assemblage qui est désigné le plus ordinairement sous le nom de sucre interverti (1) (*voir* p. 258).

$$\underset{\text{Sucre de canne.}}{C^{24}H^{22}O^{22}} + H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Lévulose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}.$$

Examinons de plus près chacune des phases du phénomène.

2. L'inversion du sucre de canne, sous l'influence de la levûre de bière, constitue une fermentation particulière, comparable aux fermentations par dédoublement. Le caractère précis de cette inversion est demeuré pendant longtemps douteux, en raison de la production des acides et en particulier de celle de l'acide succinique qui accompagne la formation de l'alcool. On attribuait à cet acide l'inversion du sucre de canne et sa métamorphose en glucoses. Mais il est facile de prouver que l'inversion du sucre est indépendante de l'acidité des liqueurs

(1) La transformation du sucre de canne en sucre incristallisable sous l'influence de la levûre de bière, paraît avoir été observée par M. Dubrunfaut vers 1830; l'inversion du pouvoir rotatoire a été découverte par M. Persoz en 1832. — *Voir* aussi Mitscherlich, *Annales de Chimie et de Physique*, 3[e] série, t. VII, p. 28; 1843.

et n'est pas due à la présence de l'acide succinique (1). Plusieurs preuves peuvent être données à cet égard :

1°. Si l'on ajoute tout d'abord à une solution de sucre dans l'eau, la proportion d'acide succinique qui se serait produite à la fin d'une fermentation alcoolique ordinaire, opérée sur la même proportion de sucre, l'inversion du sucre s'opère infiniment plus lentement que sous l'influence de la levûre de bière. En moins de vingt-quatre heures, celle-ci intervertit complétement le sucre de canne; tandis que, dans ce laps de temps, l'acide succinique exerce seulement une action presque insensible.

2°. On peut rendre alcaline la dissolution de sucre, en y mêlant un peu de bicarbonate de soude (2), avant d'y ajouter la levûre de bière. Dans cette condition, la fermentation alcoolique se développe, bien que la liqueur demeure alcaline, et l'inversion du sucre se réalise également. Elle exige environ quarante heures, si l'on opère à une température voisine de 20 degrés.

D'après ces résultats, la levûre de bière remplit un double rôle vis-à-vis du sucre de canne; elle représente en réalité deux ferments distincts et successifs. On est donc conduit à chercher si l'action inversive de la levûre réside dans son ensemble, ou bien dans quelqu'un des principes contenus dans les tissus de ce végétal.

Cette dernière opinion est la véritable, comme on peut l'établir, en isolant le ferment qui produit la ***fermentation glucosique du sucre de canne.*** En effet, c'est un ferment soluble, comparable à la diastase et à la pancréatine. Pour l'obtenir, il suffit de délayer la levûre dans deux fois son poids d'eau, de faire digérer à froid et de filtrer : la dissolution possède à un haut degré la propriété d'intervertir le sucre de canne, même dans une liqueur alcaline. Son action s'exerce d'ailleurs sans donner lieu au développement immédiat d'êtres organisés, ni à celui de la fermentation alcoolique. On peut aller plus loin et prouver que la propriété inversive appartient à un principe particulier, contenu dans l'extrait aqueux de levûre; car il

(1) BERTHELOT, expériences inédites.
(2) Un dixième du poids du sucre.

suffit de traiter cet extrait par l'alcool pour précipiter le ferment glucosique du sucre de canne sous la forme de flocons blanchâtres. On réussit à l'obtenir à l'état solide, en laissant dessécher ces flocons à la température ordinaire.

Le ferment se présente sous la forme d'une masse jaunâtre et cornée, constituée par un principe azoté particulier, comparable à la diastase et à la pancréatine, coagulable par la chaleur et par l'acide nitrique. Une fois isolé, il peut être redissous dans l'eau, reprécipité par l'alcool, etc. Mais ces traitements réitérés affaiblissent un peu son activité spécifique. Dans son état primitif, 1 partie suffit pour intervertir de 50 à 100 parties de sucre de canne.

Disons enfin que ce ferment semble se reproduire aux dépens de la levûre, en étant sécrété par elle. En effet, quels que soient les lavages que l'on fasse subir à la levûre, sur un filtre ou par décantation, quelles que soient les masses d'eau avec lesquelles on la mette en contact; tant qu'elle n'a pas été altérée, il suffit de la laisser digérer quelque temps avec une petite proportion d'eau, pour voir apparaître dans cette eau le ferment glucosique. Ainsi s'explique l'action inversive que la levûre de bière, même lavée, exerce sur le sucre de canne.

Les faits qui viennent d'être exposés jettent une lumière nouvelle sur la nature de la levûre de bière et sur celle des phénomènes qu'elle détermine. En effet, ils prouvent que la levûre ne constitûe pas un ferment unique et défini.

On vient de voir qu'elle est formée par un végétal mycodermique. En se fondant sur les expériences nouvelles dont on a rapporté les résultats, on est conduit à penser que ce végétal n'agit pas sur le sucre en vertu d'un acte physiologique, mais simplement par les ferments solubles ou insolubles qu'il a la propriété de sécréter. On reviendra sur les conséquences de cette remarque fondamentale.

3. Le premier effet de la levûre de bière, c'est-à-dire l'inversion du sucre de canne, une fois accompli, la fermentation alcoolique proprement dite se développe sous l'influence ultérieure de cette même levûre; mais elle ne détruit pas avec la même rapidité les deux éléments du sucre interverti. En effet, le pouvoir rotatoire du liquide en fermentation diminue plus rapidement que ne l'exigerait la proportion absolue des

sucres disparus, s'ils se décomposaient tous deux dans un même rapport (1). A la longue, le sucre interverti disparaît complétement ou à peu près, bien que ses dernières traces éprouvent la fermentation plus difficilement que les premières.

4. Il est probable que la fermentation alcoolique des corps analogues au sucre de canne, tels que la mélitose, la tréhalose, la mélézitose, s'accompagne de phénomènes analogues; cette induction est d'autant plus vraisemblable, que la fermentation alcoolique de ces divers sucres ne peut être provoquée au moyen de la levûre de bière que d'une manière lente et difficile, surtout s'il s'agit des deux derniers, et elle exige une proportion de levûre beaucoup plus considérable.

5. Remarquons, comme une circonstance très-digne d'intérêt, que la fabrication de la bière offre deux phases semblables à celles de la fermentation alcoolique du sucre de canne : car l'amidon s'y change d'abord en maltose; puis cette glucose subit la fermentation alcoolique. Les deux changements sont dus au développement successif de deux ferments spécifiques que l'on peut obtenir chacun isolément, à savoir la diastase et la levûre de bière. Ce parallélisme entre la fermentation de l'amidon et celle du sucre de canne mérite une grande attention. Dans les deux cas, on opère avec des ferments produits par l'organisation, et l'un de ces ferments peut être isolé à la manière d'un principe défini, parce qu'il est soluble. Enfin le premier effet de la levûre de bière sur le sucre de canne, c'est-à-dire l'inversion de ce dernier, aussi bien que le premier effet de la diastase sur l'amidon, c'est-à-dire son changement en glucose de malt, peut être également produit sans le concours d'un ferment et par la seule influence du contact des acides.

IV. *Fermentation alcoolique de la mélitose provoquée par la levûre de bière.*

On se bornera à renvoyer à ce qui a été dit à cet égard dans le Livre III, p. 261 et 262.

(1) *Voir* p. 259.

V. *Fermentation alcoolique des glucoses et du sucre de canne provoquée par des matières azotées différentes de la levûre de bière.*

1. La fermentation alcoolique, telle qu'elle vient d'être exposée, exige le concours de la levûre de bière. Mais cette substance n'est point indispensable pour provoquer la formation de l'alcool au moyen des sucres, par la voie des fermentations. En général, toute matière azotée, analogue à l'albumine, peut jouer le rôle de ferment alcoolique, si l'on se place dans des circonstances convenables. Les conditions nouvelles de ces réactions conduisent à des idées plus étendues sur les causes des fermentations alcooliques, et permettent d'éclaircir quelques-unes des questions laissées indécises par l'étude de la levûre de bière.

Exposons d'abord les faits tels qu'ils se présentent à l'observateur.

Si l'on abandonne à elle-même une dissolution sucrée contenant une matière azotée d'origine animale, albumine, gluten, fibrine, caséine, gélatine, etc., le sucre entre peu à peu en fermentation alcoolique (1) et se décompose; mais, au lieu de disparaître dans l'espace de quelques heures, comme dans le cas de la levûre, il exige pour se détruire quelques semaines ou même quelques mois. D'ailleurs une portion du sucre seulement subit la fermentation alcoolique; le reste éprouve d'autres transformations; souvent même une portion résiste tout à fait et se retrouve inaltérée à la fin de l'expérience.

2. Quant à la matière azotée qui joue le rôle de ferment, elle se décompose tout autrement qu'elle ne le ferait en présence de l'eau; car elle se détruit sans pourrir et sans dégager une odeur fétide. Il y a plus : si sa putréfaction spontanée était commencée à l'avance, il suffirait de la mettre en contact avec une solution sucrée, pour voir la putréfaction s'arrêter et la décomposition changer de nature, sans pourtant s'interrompre. L'influence de la matière sucrée et de la matière azotée est donc ici réciproque, chacune des deux déterminant le sens suivant lequel s'opère la décomposition de l'autre.

---

(1) *Voir* surtout Colin, *loco citato.*

3. D'après ces faits, on est conduit à se demander si la matière azotée provoque la fermentation dans son état originaire, ou bien si elle n'acquiert cette faculté qu'à la condition de prendre préalablement un état spécifique; enfin cet état est-il spécial et lié à la nature du corps azoté primitif, ou bien répond-il aux propriétés et à la forme d'une levûre véritable, identique avec la levûre de bière? La dernière opinion ferait rentrer les fermentations dont il s'agit dans celle qui a déjà été exposée. Pour éclaircir ces questions, il est nécessaire de distinguer deux cas essentiellement différents : ou bien la fermentation a lieu avec le contact de l'air; ou bien l'air est exclu pendant le cours des expériences.

Dans le premier cas, l'on opère la fermentation alcoolique des sucres au moyen des matières azotées, dans des vases ouverts, où l'air peut pénétrer, et les liquides se remplissent de globules de levûre de bière, en même temps que cette fermentation se développe. Il semble donc que lesdits globules soient indispensables à l'accomplissement des fermentations alcooliques : c'est la nécessité de leur formation qui expliquerait le temps plus ou moins long nécessaire à la réalisation des phénomènes.

4. Mais ces inductions relatives à l'unité des ferments alcooliques, quoique fondées sur des faits réels, n'ont cependant pas un caractère général. Si elles sont applicables aux phénomènes qui viennent d'être décrits, elles cessent de l'être à ceux qui vont suivre. En effet, on va montrer que la fermentation alcoolique peut être provoquée sans levûre préexistante, et sans qu'aucune trace de globules de levûre de bière apparaisse durant l'accomplissement de cette fermentation.

Pour atteindre ce but, il suffit d'abandonner le sucre de canne ou la glucose, dans une étuve, avec du carbonate de chaux et une matière azotée d'origine animale : albumine, fibrine, caséine, etc. En excluant l'air d'une manière absolue, à partir du moment où l'on a mélangé ces diverses substances, on voit se développer la fermentation et la production de l'alcool; et cependant, à aucun moment de l'expérience, les globules de levûre ne se manifestent (1).

(1) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 322; 1857.

Du reste, dans ces conditions, une partie du sucre seulement se change en alcool; une autre partie éprouve la fermentation lactique, comme on le dira plus loin.

On peut rendre les résultats plus évidents en employant une matière azotée artificielle et privée de toute structure organisée, telle que la gélatine, et en opérant uniquement avec des liquides limpides et des substances solubles (1). En effet, il suffit de maintenir à une température voisine de 40 degrés une dissolution limpide renfermant 1 partie de gélatine, 10 parties de glucose, 5 parties de bicarbonate de potasse ou de soude et 100 parties d'eau. La dissolution doit être préalablement saturée d'acide carbonique, filtrée tiède et placée dans un vase complétement rempli et muni d'un tube à dégagement; ce dernier s'engage sous une couche de mercure. Au bout de quelques semaines, ou même d'un temps moins long, le mélange entre en fermentation. Des gaz se dégagent et on obtient une proportion considérable d'alcool. En même temps, se forme un léger dépôt insoluble : ce dépôt n'est point constitué par de la levûre de bière, mais par une infinité de granulations moléculaires, amorphes, beaucoup plus ténues que les globules de levûre et présentant un aspect tout différent.

La présence du carbonate de chaux ou d'un bicarbonate alcalin facilite beaucoup le succès des expériences exécutées à l'abri du contact de l'air. Elle régularise la marche des phénomènes et elle augmente la proportion de l'alcool formé. Ces carbonates paraissent agir en maintenant la liqueur neutre, par suite de la saturation des acides produits en même temps que l'alcool (2), et en dirigeant dans un sens déterminé la décomposition du corps azoté qui provoque la fermentation.

5. En résumé, d'après les faits précédents, les globules de levûre de bière ne sont point nécessaires pour provoquer la formation de l'alcool par la fermentation du sucre. Le même effet pouvant être produit, soit avec leur concours, soit sans leur concours, on doit recourir à une interprétation plus générale et qui comprenne à la fois les deux ordres de phénomènes et de conditions. Peut-être existe-t-il d'ailleurs plusieurs fer-

---

(1) Berthelot, *Mémoires de la Société de Biologie*, pour l'année 1858; p. 121.
(2) *Voir* plus loin, p. 635.

ments distincts, capables de former de l'alcool au moyen des éléments des sucres, de la même façon que plusieurs agents chimiques distincts, l'acide nitrique et l'hydrate de potasse, par exemple, changent un même sucre en acide oxalique.

Cependant l'unité chimique du ferment alcoolique ne se trouve pas nécessairement écartée par le nouvel ordre de résultats dont il s'agit; car ce ferment pourrait être constitué par une matière identique qui se rencontrerait à la fois, ou qui se formerait, dans la levûre de bière et dans les matériaux capables de provoquer le développement de l'alcool, sans le concours de la levûre. Mais, s'il en est ainsi, on est en droit d'affirmer que l'unité des caractères spécifiques du ferment doit résider dans sa constitution chimique et non dans l'identité de telle ou telle structure déterminée.

VI. *Fermentation alcoolique du sucre de lait.*

La fermentation alcoolique du sucre de lait, comme la fermentation du raisin, paraît avoir été connue dès la plus haute antiquité. Le vin qu'elle peut fournir joue un certain rôle dans l'histoire des races humaines : car la première boisson alcoolique de divers peuples anciens n'était autre chose que du lait fermenté (1). Aujourd'hui encore les Tartares en ont conservé l'usage. Or le principe qui se change en alcool dans le lait, c'est précisément le sucre de lait ou lactose.

Le sucre de lait soumis à l'action de la levûre de bière ne fermente point directement; mais on a vu qu'il devient fermentescible après avoir subi l'influence des acides. Ce dernier cas rentrant dans la fermentation alcoolique des glucoses, on n'en parlera pas ici. Au contraire, il est nécessaire de parler de la fermentation alcoolique que le sucre de lait peut éprouver directement sous l'influence des matières animales.

Les conditions de cette fermentation sont les mêmes que celles de la fermentation des glucoses. Elle peut s'opérer en abandonnant le lait dans des vases de bois, au sein desquels s'est déjà effectuée une fermentation analogue (2). La caséine

(1) *Encyclopédie méthodique, Chimie*, t. IV, p. 589; 1805.
(2) HESSE, cité dans le *Traité de Chimie* de Dumas, t. VI, p. 315; 1843.

du lait fournit au ferment sa matière première. Il semble que ce ferment réside dans un être organisé qui demeurerait adhérent aux parois du vase. Ce qu'il y a de plus difficile, c'est de provoquer la première fermentation.

On obtient des résultats plus assurés et plus réguliers, en présence du carbonate de chaux et d'une matière azotée d'origine animale. Dans cette circonstance, le sucre de lait se change directement en alcool, sans passer par un état intermédiaire et analogue à celui qu'il prendrait sous l'influence des acides (1). Du reste, une portion du sucre de lait éprouve en même temps la fermentation lactique.

Peut-être existe-t-il des ferments particuliers, capables de changer d'abord le sucre de lait en galactose, c'est-à-dire en un sucre directement fermentescible sous l'influence d'un ferment ultérieur. C'est au même titre que la levûre de bière renferme un ferment capable d'intervertir le sucre de canne, avant de lui faire éprouver la fermentation alcoolique.

VII. *Fermentation alcoolique de l'amidon et de la gomme.*

Cette fermentation se développe dans deux circonstances très-générales : l'une est liée à l'action de la levûre de bière; l'autre, au contraire, est indépendante de cette même action. Le premier cas rentre dans des conditions semblables à celles de la fabrication de la bière; la formation de l'alcool est alors précédée par la formation d'une glucose particulière : tous ces effets se ramènent à des phénomènes précédemment exposés.

Dans l'autre cas, au contraire, la fermentation alcoolique de l'amidon peut être directe, c'est-à-dire s'opérer, sans qu'à au-aucun moment de l'expérience on observe la présence d'une trace de glucose dans les liqueurs. Un tel effet direct se trouve réalisé lorsqu'on abandonne de l'amidon (ou de la gomme) avec de l'eau, du carbonate de chaux et une matière animale, et qu'on maintient le tout à une température voisine de 40 degrés durant quelques semaines (2).

(1) Berthelot, *loco citato*, p. 363.
(2) Berthelot, *loco citato*, p. 365.

VIII. *Fermentation alcoolique de la sorbine* (1).

Les conditions de cette fermentation sont les mêmes que les précédentes, c'est-à-dire qu'elle réclame la présence d'une matière azotée d'origine animale et du carbonate de chaux. Elle ne réussit pas toujours; mais quand elle a lieu, le phénomène est d'autant plus net, que la sorbine, isomérique avec les glucoses, n'est pas transformable par les acides en un sucre directement fermentescible au contact de la levûre de bière.

IX. *Fermentations alcooliques de la glycérine, de la mannite, de la dulcite, etc.* (2).

Enfin la fermentation alcoolique peut être imprimée à la mannite, à la dulcite et à la glycérine, c'est-à-dire à des substances analogues aux sucres par leurs propriétés essentielles, mais beaucoup plus stables et caractérisées par la présence d'un excès d'hydrogène sur les proportions convenables pour former de l'eau avec leur oxygène.

La fermentation alcoolique de ces substances se produit sous l'influence d'une matière animale et du carbonate de chaux. En général, elle est accompagnée par un dégagement d'hydrogène : ce fait est une conséquence de la composition des corps fermentescibles.

La formation de l'alcool, ainsi provoquée en présence du carbonate de chaux, n'est point précédée par la mutation préalable de la mannite, de la glycérine, etc., dans un sucre proprement dit; si ce n'est dans des conditions très-particulières et sur lesquelles on reviendra plus loin.

La proportion de l'alcool, dans les conditions les plus favorables, peut s'élever à plus de 37 centièmes, c'est-à-dire répondre aux trois quarts du poids de la mannite métamorphosée. Ceci suffit pour établir que la production de l'alcool caractérise essentiellement la fermentation de la mannite.

Ici, comme avec les sucres proprement dits, l'influence des

(1) BERTHELOT, *loco citato*, p. 350.
(2) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 352. 1857.

matières azotées tient à leur composition et non à leur forme. En effet on opère les mêmes changements sur la mannite au moyen des substances les plus diverses : albumine, fibrine du sang, gluten, sang, tissus pancréatique, hépatique, rénal, splénique, testiculaire, vésical, intestinal, pulmonaire, cérébral, musculaire, cutané, etc.; on peut même employer la gélatine, c'est-à-dire un composé artificiel dénué de toute structure organique proprement dite.

Le développement des globules de la levûre de bière n'a point lieu dans les conditions de ces expériences. On peut d'ailleurs opérer à l'abri du contact de l'air; la fermentation n'en est ni entravée, ni même ralentie.

Dès lors, dans ces conditions, la cause de la fermentation paraît résider dans la nature chimique des corps propres à jouer le rôle de ferment et dans les changements successifs qu'éprouve leur composition. Ces changements sont encore peu connus; mais ils sont attestés par un phénomène caractéristique et que ne présente pas l'action de la levûre de bière sur le sucre : en même temps que la mannite se détruit, la matière azotée se décompose sans pourrir; elle perd, sous forme gazeuse, presque tout l'azote qui entre dans sa constitution.

Ces nouvelles expériences introduisent dans le problème des ferments quelques données essentielles. Car elles semblent exclure l'organisation, en tant que cause nécessaire de la fermentation alcoolique, et elles conduisent à établir que cette fermentation peut être provoquée par des agents très-divers, sans que ces agents prennent, pour devenir efficaces, une structure commune et déterminée, identique avec celle de la levûre.

Mais elles laissent encore indécise une question essentielle, celle de l'unité chimique du ferment. Tous ces ferments alcooliques, si divers par leur structure, sont-ils réellement distincts, ou bien possèdent-ils tous, au moment où ils commencent à agir, un état chimique identique? C'est là un nouveau problème qui n'est point résolu.

X. *Formations secondaires qui accompagnent les fermentations alcooliques.*

En même temps que les sucres éprouvent la fermentation alcoolique, une portion de leur matière subit des métamorphoses secondaires; elle donne naissance à des produits fort différents de l'alcool et que l'on ne saurait comprendre dans la même équation fondamentale. On va signaler rapidement les principaux de ces produits; puis on dira quelques mots des causes qui paraissent en déterminer la formation.

On distinguera :

1°. Les divers alcools homologues de l'alcool ordinaire;
2°. La glycérine et l'acide succinique;
3°. L'acide lactique;
4°. L'acide butyrique et les acides homologues.

Entrons dans quelques détails.

1°. Dans la fermentation de la plupart des jus sucrés, tels que le jus de betteraves, le jus de garance, le jus de marc de raisin, la dissolution de sucre de fécule, etc., lorsqu'on opère sur de grandes masses de matière, on observe, à côté de la formation de l'alcool ordinaire .... $C^4H^6O^2$
c'est-à-dire du phénomène principal, celle de petites quantités des alcools homologues, tels que l'alcool amylique. $C^{10}H^{12}O^2$
l'alcool butylique .... $C^8H^{10}O^2$
l'alcool propylique .... $C^6H^8O^2$
et même, dans certains cas, l'alcool campholique. $C^{20}H^{18}O^2$

L'origine réelle de ces alcools est difficile à établir rigoureusement, en raison de la faiblesse de leur proportion. Car ils peuvent dériver, soit des sucres eux-mêmes, soit de quelqu'une des substances accessoires qui accompagnent les sucres dans les jus naturels. Cependant la production de la plupart d'entre eux avec des liquides aussi divers que ceux qui ont été énumérés ci-dessus permet de l'attribuer avec vraisemblance à la fermentation des sucres (1); car ces derniers sont à peu près les seuls principes immédiats communs à tous ces liquides.

---

(1) L'alcool campholique, signalé jusqu'ici seulement dans les jus fermentés de garance, pourrait faire exception.

On exprime la formation des alcools $C^{2n}H^{2n+2}O^2$ au moyen des sucres, soit par des équations hypothétiques faciles à construire :

$$x\underset{\text{Sucre.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} = y\underset{\text{Alcool.}}{C^{2n}H^{2n+2}O^2} + zC^2O^4 + vH^2O^2 \quad (1),$$

d'où se déduit

$$\frac{n}{4}\underset{\text{Sucre.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} = \underset{\text{Alcool.}}{C^{2n}H^{2n+2}O^2} + \frac{n}{2}C^2O^4 + (n-2)H^2O^2;$$

soit par les considérations générales qui vont suivre :

Le sucre peut se représenter par de l'acide carbonique, de l'eau et de l'hydrogène bicarboné. Au moment de la fermentation, l'acide carbonique apparaît à l'état de liberté, tandis que l'hydrogène bicarboné demeure uni aux éléments de l'eau. Mais le carbure affecte en ce moment plusieurs états de condensations différentes : d'où résultent les divers alcools $C^{2n}H^{2n} + H^2O^2$, parmi lesquels l'alcool vinique, $C^4H^4 + H^2O^2$, représente le plus abondant. A cet égard, la fermentation pourrait être rapprochée de la distillation sèche, opérée en présence des alcalis; car on a vu que cette dernière forme simultanément, aux dépens des sucres, les divers carbures $C^{2n}H^{2n}$, dont la composition est la même que celle de l'hydrogène bicarboné plus ou moins condensé (t. I, p. 80).

Le point de vue développé ici est d'une grande importance; c'est lui qui a permis de réaliser la synthèse des carbures d'hydrogène par la distillation sèche de composés plus simples que ces mêmes carbures. Aussi est-on fondé à espérer que les considérations précédentes conduiront à former avec les sucres des alcools ou des acides renfermant plus de 12 équivalents de carbone. Telle est peut-être dans l'économie vivante l'origine des corps gras analogues à l'éthal et celle des acides stéarique, margarique, etc.

2°. Durant la fermentation alcoolique des sucres, provoquée par la levûre de bière, on observe constamment la formation de quelques centièmes de glycérine, $C^6H^8O^6$, et celle de quel-

(1) On donne ici l'équation du problème avec ses indéterminées, afin de montrer que la solution indiquée dans la ligne suivante comprend tous les cas possibles.

ques millièmes d'acide succinique, $C^8H^6O^8$ (1). Ces produits existent également dans le vin.

3°. Au même ordre de phénomènes, se rattache la production accessoire de l'acide lactique. Elle a été signalée par quelques auteurs dans la fermentation alcoolique que le sucre éprouve sous l'influence de la levûre. A la vérité, la présence de l'acide lactique dans cette circonstance est aujourd'hui contestée; mais sa formation est certaine et notable durant les autres fermentations alcooliques des divers sucres, de la sorbine, de la mannite, etc., toutes les fois que ces fermentations sont provoquées sous l'influence simultanée du carbonate de chaux et d'une matière azotée différente de la levûre.

4°. Dans les dernières conditions, on observe également la production des acides butyrique, valérique, acétique, etc., et généralement celle des acides $C^{2n}H^{2n}O^4$.

On reviendra bientôt sur toutes ces formations, et on les envisagera comme dues à des fermentations particulières, parallèles et simultanées avec la fermentation alcoolique.

En effet, on peut expliquer le développement des matières signalées dans les alinéa précédents de deux manières fort différentes, suivant que l'on regarde ces matières comme des produits nécessaires, dus au jeu des mêmes forces qui excitent la fermentation alcoolique; ou bien comme des produits accessoires, dus à la manifestation simultanée de fermentations secondaires. Ces dernières résulteraient, soit de la coexistence de plusieurs ferments dans une même matière azotée, soit de la formation de ces ferments au milieu des conditions nouvelles qui se développent dans le cours des expériences et par le fait des changements incessants qu'éprouvent à la fois et le ferment et le milieu fermentant. En effet, ce milieu, sucré au début, devient alcoolique, tandis que le ferment se transforme de son côté, à mesure qu'il agit.

Nous nous rattacherons ici à la seconde opinion, c'est-à-dire à celle qui envisage les produits accessoires comme dus en général à des fermentations simultanées. Mais pour lever toute incertitude à cet égard, il faudrait obtenir les deux résultats suivants.

---

(1) Pasteur, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LVIII, p. 356; 1860.

1°. Prévenir la formation des produits secondaires, en se plaçant dans des conditions strictement définies. Dans ce cas, l'équation qui exprime la métamorphose du sucre en alcool et en acide carbonique, ou celle de la mannite en alcool, en acide carbonique et en hydrogène, serait strictement vérifiée. Dès à présent, on peut éviter, en effet, le développement de certains produits secondaires, et notamment celui des acides lactique et butyrique. Mais on ne sait pas les éviter tous.

2°. Découvrir des ferments capables de provoquer isolément la formation de chacun des produits secondaires. Dès à présent on réussit à réaliser séparément les fermentations lactique et butyrique, de façon à prévenir presque entièrement la fermentation alcoolique.

En généralisant ces premiers résultats, on ferait disparaître cette complexité dans les phénomènes, si contraire à l'esprit des méthodes scientifiques : car la science a pour objet principal d'analyser les faits et de les isoler les uns des autres, de façon à les reproduire séparément et à en reconnaître la loi générale.

§ 12.

FERMENTATIONS LACTIQUES (1).

1. L'acescence spontanée du lait a été l'origine des recherches relatives à cette fermentation. Chacun sait que le lait abandonné à lui-même ne tarde pas à changer de propriétés : une coagulation spontanée s'y produit ; le lait *tourne ;* en même temps il acquiert une saveur aigrelette caractéristique. Ce dernier changement est dû à la transformation du sucre de lait en acide lactique. Le même acide se retrouve dans l'eau sûre des amidonniers, dans la jusée des tanneurs, dans le suc fermenté des betteraves, etc. Sa présence dans ces divers liquides est due à la métamorphose des sucres ou des glucoses qu'ils renferment.

---

(1) SCHEELE, *Sämmtliche Werke*, t. II, p. 249 ; 1793. — BRACONNOT, *Annales de Chimie*, t. LXXXVI, p. 84 ; 1813. — Même Recueil, 2e série, t. L, p. 376 ; 1832. — PELOUZE et J. GAY-LUSSAC, même Recueil, 2e série, t. LII, p. 410 ; 1833. — BOUTRON et FREMY, même Recueil, 3e série, t. II, p. 257 ; 1841. — PELOUZE et GÉLIS, même Recueil, 3e série, t. X, p. 438 ; 1844. — BERTHELOT, même Recueil, 3e série, t. L, p. 322 ; 1857. — PASTEUR, même Recueil, 3e série, t. LII, p. 404 ; 1858.

Entre l'acide lactique et les principes fermentescibles qui l'engendrent, il peut exister trois relations fort distinctes :

1°. L'acide lactique résulte de la métamorphose directe d'une glucose ou de la sorbine :

$$\underset{\text{Sorbine.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} = \underset{\text{Acide lactique}}{2\,C^6H^6O^6}.$$

La relation figurée par cette équation exprime une transformation isomérique. Cette relation ne représente des poids absolus que dans certains cas; en général, elle répond seulement à la métamorphose d'une portion des glucoses, le reste se changeant en alcool, en acide butyrique, etc. Une telle multiplicité dans les phénomènes peut être attribuée à la coexistence de plusieurs fermentations.

2°. Le sucre de lait et le sucre de canne, pour se changer en acide lactique, doivent fixer les éléments de l'eau :

$$\underset{\text{Lactose.}}{C^{12}H^{11}O^{11}} + \underset{\text{Eau.}}{HO} = \underset{\text{Acide lactique.}}{2\,C^6H^6O^6}.$$

Cette relation, envisagée au point de vue pondéral, donne lieu aux mêmes remarques que la précédente.

3°. Enfin les matières sucrées qui renferment un excès d'hydrogène, telles que la mannite et la dulcite, le perdent, en devenant de l'acide lactique :

$$\underset{\text{Mannite.}}{C^{12}H^{14}O^{12}} = \underset{\text{Acide lactique.}}{2\,C^6H^6O^6} + \underset{\text{Hydrogène}}{H^2}.$$

Dans ce dernier cas, le changement n'a jamais lieu poids pour poids; mais il se forme toujours de l'alcool et divers autres produits.

En raison de la variété des substances qui engendrent l'acide lactique, on est conduit à distinguer plusieurs fermentations lactiques, savoir :

La *fermentation lactique de la glucose*,
La *fermentation lactique de la sorbine*,
La *fermentation lactique du sucre de canne*,
La *fermentation lactique de la lactose ou du sucre de lait*,
La *fermentation lactique de la mannite*,
La *fermentation lactique de la dulcite*, etc.

L'étude de chacun de ces groupes de phénomènes pourrait

le-même se subdiviser, suivant la nature des ferments qui n provoquent l'accomplissement.

Toutefois, comme la formation de l'acide lactique par voie le fermentation s'accomplit sous l'influence de certaines conlitions générales qui sont les mêmes, quels que soient les rincipes sucrés employés et les ferments azotés mis en œuvre, n ne croit pas nécessaire de développer individuellement hacune des fermentations spéciales qui viennent d'être indiiées. Il suffira de traiter de la fermentation lactique, envisaie d'une manière générale.

Examinons d'abord comment on peut la provoquer.

2. Pour exciter la fermentation lactique, il suffit d'abandonr du lait à lui-même, surtout avec le concours d'une temrature de 30 à 40 degrés. Bientôt le sucre de lait commence se transformer en acide lactique. Sa métamorphose résulte i contact de la caséine, principe azoté contenu dans le lait dont la coagulation précède la formation de l'acide lactique. ais si l'on opère sans autre précaution, la fermentation ne rde pas à s'arrêter. Le changement de nature du milieu, qui vient de plus en plus acide, enlève sans doute au ferment n efficacité.

C'est en neutralisant l'acide lactique, à mesure qu'il prend issance, que la fermentation peut être rendue continue et gulière. Pour atteindre ce but, le meilleur procédé consiste ibandonner le lait avec du carbonate de chaux, c'est-à-dire ec une substance capable de saturer l'acide lactique, dès l'il se forme. La destruction du sucre de lait commence au ut de quelques jours; elle s'opère complétement dans space de quelques semaines.

3. Dans cette opération, on peut remplacer le lait par la solution aqueuse d'un sucre ou d'un principe sucré quelnque; on la mélange avec la caséine, c'est-à-dire avec le incipe azoté du lait, et avec du carbonate de chaux (1). La

---

(1) On prend :

Eau	100 parties.
Sucre, glucose ou mannite . . .	10 parties.
Caséine (fromage blanc et mou). .	1 partie.
Carbonate de chaux.	10 parties

fermentation lactique se manifeste également et son développement a lieu de la même manière.

On peut même, pour mettre en évidence ses caractères généraux, substituer aux divers agents qui la déterminent des substances équivalentes.

C'est ainsi que l'on remplace, d'un côté le carbonate de chaux, soit par un bicarbonate soluble, tel que ceux de potasse et de soude; soit par un carbonate insoluble, tel que ceux de baryte, de magnésie, de manganèse, de fer, de zinc, etc. Certains oxydes insolubles, tels que l'oxyde de zinc, et même quelques métaux, tels que le fer et le zinc, ont une efficacité semblable.

D'un autre côté, à la caséine employée comme ferment, on peut substituer toute membrane, tout tissu animal et même toute matière azotée analogue. Les substances que l'on emploie peuvent être douées d'une structure spéciale ou bien en être privées; elles peuvent être insolubles, comme la fibrine, ou bien solubles, comme l'albumine. Enfin on peut provoquer ces effets, même avec la gélatine, c'est-à-dire avec une substance purement artificielle, quoique dérivée des substances précédentes.

En résumé, la fermentation lactique résulte du concours de trois corps distincts : un principe sucré, un ferment azoté, et une matière capable de saturer l'acide qui va prendre naissance. Mais, à chacun de ces trois corps, on peut substituer toute une série de corps équivalents, sans modifier ni la nature des phénomènes, ni les caractères essentiels qui président à leur accomplissement.

4. Le principe sucré et la matière saturante sont nettement définis et faciles à étudier dans la suite de leurs métamorphoses. Mais il n'en est pas de même des ferments. On doit dès lors se demander quels changements ces derniers éprouvent et s'ils sont réellement multiples, comme les principes sucrés sur lesquels ils agissent. Ce double problème n'est point résolu.

D'un côté, les changements qu'éprouvent les ferments lactiques, pendant qu'ils agissent, sont encore incomplétement connus. Dans tous les cas, la matière azotée s'épuise et cesse d'agir au bout d'un certain temps, toutes les fois que l'on opère avec une proportion limitée de cette matière vis-à-vis d'une proportion de sucre illimitée.

t également que si l'on emploie la mannite, la matière
git indépendamment du concours de l'air, au moins
la durée de l'expérience; d'ailleurs elle se détruit, en
it à l'état libre une grande partie de l'azote qu'elle
:.

ste-t-il un ferment lactique spécifique? ou bien les
lactiques sont-ils divers, comme les matières azotées
ournissent? Voici ce que l'on sait de plus précis à cet
ans ces derniers temps, M. Pasteur a réussi à découvrir
nt spécial, propre à déterminer en quelques heures le
cement de la fermentation lactique. Cette *levûre lac-*
it être empruntée à une fermentation lactique en acti-
e se présente sous la forme de granulations molécu-
isolubles, excessivement ténues. Introduite dans une
ion sucrée que l'on maintient à la température de
és, elle y développe rapidement la fermentation lac-
ette levûre, employée isolément vis-à-vis d'un principe
'épuise dans le cours de l'expérience, comme le ferait
tre matière azotée jouant le rôle de ferment lactique.
iarait qu'elle se renouvelle et se multiplie, lorsqu'elle
ée en présence des matières azotées, et particulière-
sein d'une infusion filtrée de levûre de bière.

rolution a été assimilée par M. Pasteur à un développe-
tal. Ce savant regarde la fermentation lactique comme
nomène corrélatif de l'organisation d'un être vivant,
constituerait la levûre lactique. Une telle explication
ssimiler la fermentation lactique à un acte physiolo-
Mais elle est loin d'être démontrée. Peut-être pourrait-
tester l'opinion même qui lui sert de prémisse; car
pose préalablement que la levûre lactique est organi-
qui ne résulte point d'une manière certaine de son
microscopique.

pousser le doute aussi loin, et même en admet-
e la levûre lactique est réellement vivante, rien ne
que la fermentation lactique soit sous la dépen-
d'un phénomène vital. En effet, on peut envisager
de la levûre correspondante d'une manière toute
ite. En fait, cette levûre se développe en même temps
ferment, aux dépens des mêmes matières azotées, et

dans les mêmes conditions; mais elle peut en être tout à fait distincte. Pour le concevoir, il suffit d'admettre que cet être organisé possède la propriété de sécréter le ferment lactique véritable. Ce dernier n'a pas encore été isolé; on ignore s'il est soluble ou insoluble. Mais, dans l'ordre d'idées dont il s'agit maintenant, il serait comparable à la pepsine et à la diastase. Une fois sécrété, il agirait indépendamment de tout acte physiologique ultérieur, et comme pourrait le faire dans d'autres réactions un acide ou une base organique formée par le même être vivant.

6. Jusqu'ici, nous avons raisonné dans l'hypothèse qu'il existe un ferment particulier présidant d'une manière nécessaire à toutes les formations d'acide lactique; mais cette opinion même ne saurait être regardée comme établie d'une manière irréfragable. En effet, les conditions si multipliées dans lesquelles les fermentations lactiques peuvent se développer augmentent nos incertitudes sur le caractère véritable des ferments qui les provoquent. On a vu que toute matière azotée peut jouer le rôle de ferment lactique; mais on ignore si, pour produire de tels effets, toute matière azotée doit passer nécessairement par la même structure que la levûre lactique proprement dite, ou bien si elle doit donner naissance au même principe défini qui constituerait le ferment spécifique, d'après les conjectures développées ci-dessus. S'il en était ainsi, on aurait établi un point fondamental, à savoir la formation artificielle d'un ferment spécifique, puisque ce principe pourrait être obtenu à volonté par deux voies, par le jeu des organes d'un être vivant et par les mutations artificielles des substances azotées.

7. Enfin il est nécessaire d'observer que ces dernières mutations sont telles, qu'elles expliquent peut-être dans un grand nombre de cas la fermentation lactique, sans recourir à l'hypothèse d'un ou de plusieurs ferments propres, soit naturels, soit artificiels. Il suffirait d'admettre que le mouvement de décomposition des matières azotées se communique aux matières sucrées et donne lieu à leur métamorphose chimique. Aucun phénomène ne se prête mieux à cette interprétation que les fermentations lactiques et butyriques.

En résumé, la discussion qui précède montre quelle est

notre ignorance et notre incertitude sur le caractère véritable des fermentations lactiques et sur celui des ferments multiples qui les provoquent. Ces points de doctrine réclament de nouvelles études et surtout une analyse attentive et comparée de tous les faits et de toutes les conditions essentielles du problème.

8. Ce qui rend particulièrement difficile toute explication de la fermentation lactique, ce n'est point seulement l'obscurité qui règne sur la nature des ferments; mais c'est aussi le peu de succès des tentatives destinées à changer les sucres en acide lactique par des méthodes directes et purement chimiques. Néanmoins, il est bon de signaler à cet égard quelques relations qui établissent une filiation très-précise entre les produits de la fermentation lactique et ceux de la fermentation alcoolique. En effet, on a vu dans le tome I[er] comment on pouvait former l'acide lactique avec l'alcool. Il suffit de changer cet alcool en aldéhyde, puis de combiner l'aldéhyde avec l'acide formique naissant :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} - H^2 = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2},$$

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + \underset{\text{Acide formique.}}{C^2H^2O^4} = \underset{\text{Acide lactique.}}{C^6H^6O^6}.$$

La dernière métamorphose peut être effectuée de façon à produire avec un poids donné de sucre autant d'acide lactique, par la voie chimique proprement dite, que l'on pourrait en obtenir à la suite d'une fermentation directe.

§ 13.

FERMENTATIONS BUTYRIQUES ET ANALOGUES.

1. *Des fermentations acides en général.*

La production de substances acides par la voie des fermentations a été observée de tout temps. Son point de départ réside dans quelques phénomènes naturels, tels que la décomposition des sucres, des blés ou des farines mouillées, l'acescence spontanée du lait, déjà étudiée plus haut, la transformation du vin en vinaigre, etc. Chacun de ces phenomènes, étudié attentive-

ment, se trouve répondre aux conditions d'une fermentation particulière.

On a dit dans les pages précédentes que l'acide du lait aigri est de l'acide lactique; l'étude de sa formation est comprise dans la *fermentation lactique.*

La décomposition spontanée des farines produit les acides butyrique, valérique et analogues; c'est l'étude des conditions dans lesquelles elle s'effectue qui conduit à distinguer et à définir les *fermentations butyriques des sucres, de la mannite, de l'acide lactique, de l'acide tartrique, de l'acide citrique, de l'acide mucique, de la fibrine, etc.*

Enfin la fabrication du vinaigre repose sur la *fermentation acétique de l'alcool.*

A côté de ces fermentations plus particulièrement étudiées viennent s'en grouper quelques autres moins connues, quoique propres à fournir également des substances acides : par exemple, les *fermentations succiniques des sucres, de l'asparagine et de l'acide malique.*

Telles sont les principales fermentations acides. Elles se partagent en plusieurs catégories, suivant la relation qui existe entre le principe fermentescible et les produits de sa métamorphose.

1°. La fermentation se borne à changer la fonction du principe sucré, sans en modifier la composition; tout au plus détermine-t-elle la fixation des éléments de l'eau. C'est là le cas de la fermentation lactique des glucoses et de la sorbine, déjà étudiée dans un paragraphe distinct.

On pourrait ramener à la même catégorie la *fermentation acétique des glucoses,* s'il était prouvé que cette fermentation peut s'opérer directement sur les sucres, comme l'ont affirmé plusieurs auteurs; mais son caractère véritable est encore indécis.

Enfin, d'après M. Fremy (1), une partie des phénomènes de la maturation des fruits résulte de la métamorphose de la pectine, principe neutre contenu dans ces fruits, en un principe acide isomérique, l'acide pectique; cette transformation constitue la *fermentation pectique.*

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXIV, p. 20; 1848.

2°. La fermentation acide est accompagnée par un dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène ; elle donne lieu à un phénomène de réduction. Tel est le caractère de la fermentation butyrique des sucres et de la mannite. Pour reconnaître ce caractère, il suffit de comparer la composition de l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, à celle de la glucose, $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Il en est de même de la *fermentation valérique des sucres*, de la *fermentation propionique des sucres, etc.;* si tant est que ces phénomènes puissent être réalisés isolément et indépendamment de la fermentation butyrique.

3°. La fermentation qui produit l'acide succinique, $C^8H^6O^8$, est réductrice, quand elle a lieu aux dépens de l'acide malique, $C^8H^6O^{10}$, et de l'asparagine (malammine); mais elle est oxydante, lorsqu'elle porte sur les sucres, $C^{12}H^{12}O^{12}$.

4°. C'est dans une catégorie spéciale et dans un paragraphe séparé que nous traiterons de la fermentation qui engendre l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, aux dépens de l'alcool, $C^4H^6O^2$. Ce phénomène offre les caractères d'une oxydation. Mais l'oxydation ne se produit pas uniquement au moyen des éléments du principe fermentescible : l'oxygène de l'air y intervient; ce qui éloigne profondément cette fermentation de toutes les autres exposées jusqu'ici.

II. *Fermentations butyriques.*

1. La nature des principes qui peuvent éprouver les fermentations butyriques présente un caractère plus général que celle des corps aptes à subir les fermentations alcooliques.

En effet, ces principes ne sont pas renfermés exclusivement dans la catégorie des sucres proprement dits, ni même dans celle des matières analogues à la mannite et à la glycérine ; car la fermentation butyrique peut être réalisée avec les acides lactique, tartrique, malique, citrique, mucique, etc., et même avec les matières azotées analogues à la fibrine.

La fermentation butyrique des sucres (1) est la mieux connue. Pour la déterminer, il faut produire d'abord la fermen-

(1) PELOUZE et GÉLIS, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. X, p. 434; 1844.

tation lactique, conformément à ce qui a été dit plus haut. Or cette dernière est un phénomène transitoire; elle ne représente point l'état définitif des produits. En effet, les lactates formés tout d'abord sont-ils laissés en contact avec les ferments azotés qui en ont déterminé le développement, ils ne tardent pas à éprouver de nouvelles métamorphoses, et ils se transforment en grande partie en butyrates, avec dégagement d'hydrogène et d'acide carbonique. L'équation suivante résume cette décomposition :

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{2C^6H^6O^6} = \underset{\text{Acide butyrique.}}{C^8H^8O^4} + 2C^2O^4 + H^4.$$

C'est ainsi que l'acide butyrique peut dériver de la fermentation des corps sucrés, glucoses et sucres véritables, mannite, dulcite, glycérine, etc., par l'intermédiaire de l'acide lactique. Cependant cet intermédiaire ne semble point indispensable: car la formation de l'acide butyrique et celle de l'acide lactique sont souvent simultanées, lorsque l'on abandonne un mélange de sucre, d'eau, de carbonate de chaux et de matière animale à une température voisine de 40 degrés.

2. Le même acide se produit dans des conditions analogues, aux dépens des matières amylacées, de la fibrine, des tartrates, des citrates, des mucates, des malates, etc.

3. Quant à la relation précise qui peut exister entre l'acide butyrique et les ferments azotés spéciaux qui provoquent sa formation, et quant aux métamorphoses desdits ferments, ce sont là des points qui n'ont point encore été déterminés avec précision.

4. Dans tous les cas connus, la formation de l'acide butyrique est accompagnée par celle de divers acides homologues, tels que l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, l'acide valérique, $C^{10}H^{10}O^4$, parfois l'acide propionique, $C^6H^6O^4$, etc. La proportion de ces produits secondaires varie suivant les conditions; mais on ignore s'ils peuvent être évités complétement, de façon à obtenir uniquement de l'acide butyrique. On ne sait pas davantage si les acides valérique, propionique, acétique, etc., pourraient être obtenus isolément au moyen des sucres, en vertu de fermentations spéciales.

En effet, la fermentation butyrique offre presque toujours

une complexité singulière. Elle donne naissance à plusieurs corps, produits simultanés de l'action d'une même cause, ou peut-être dérivés coexistants de l'action de plusieurs ferments agissant à la fois. Cette complexité dans les effets est telle, que les phénomènes dont il s'agit ne peuvent plus être, si ce n'est exceptionnellement, représentés par des équations simples. On n'y réussit pas, même en se bornant à regarder ces équations comme approximatives, comme on a pu le faire plus haut pour la fermentation alcoolique produite par la levûre de bière.

5. Après avoir parlé de la formation des acides $C^{2n}H^{2n}O^4$, ce serait ici le lieu de rappeler le goût si prononcé d'acide formique que prennent certaines poires, en dépassant l'état de maturité : peut-être cette saveur révèle-t-elle l'existence d'une fermentation nouvelle des matières sucrées.

6. Pour achever d'éclaircir l'étude de la fermentation butyrique, on doit se demander, comme on l'a déjà fait pour les autres fermentations, si les produits qu'elle fournit peuvent être formés par voie chimique, au moyen des mêmes principes fermentescibles. L'expérience répond à cette question, et prouve qu'il en est ainsi dans plusieurs circonstances. En effet, les sucres, et probablement aussi les autres substances aptes à fournir par fermentation les acides $C^{2n}H^{2n}O^4$, sont aptes à produire les mêmes acides, lorsqu'on les traite par la chaux sodée à une haute température. Mais la proportion des acides formés aux dépens des sucres par les méthodes chimiques ordinaires est bien plus faible que celle qui résulte de la fermentation butyrique. Ajoutons d'ailleurs que l'on ne sait pas jusqu'ici produire les mêmes effets en se bornant à recourir aux agents de contact.

7. Reste à envisager la fermentation butyrique au point de vue synthétique, c'est-à-dire en tant que propre à transformer les principes organiques en des principes nouveaux, plus compliqués que leurs générateurs. Sous ce rapport, il est utile de signaler les résultats suivants, bien qu'ils soient encore aussi vagues et aussi imparfaits que les faits du même ordre indiqués à l'occasion des fermentations alcooliques.

1°. La formation des acides $C^{2n}H^{2n}O^4$ les moins carburés, aux dépens des sucres, permet d'espérer celle des acides plus compliqués et jusqu'à celle des acides gras proprement dits.

2°. Le changement de l'acide lactique, $C^8H^6O^6$, en acide butyrique, $C^8H^8O^4$, offre avec plus de certitude encore les caractères d'une métamorphose synthétique. En effet, l'acide lactique a pu être formé au moyen de l'aldéhyde, c'est-à-dire d'un dérivé de l'alcool, $C^4H^6O^2$; on peut donc transformer ce dernier en acide butyrique, $C^8H^8O^4$, par l'intermédiaire d'une fermentation. Quelque légitime que paraisse cette conclusion, il serait cependant utile de la contrôler en transformant en acide butyrique un échantillon d'acide lactique que l'on aurait préparé expérimentalement au moyen de l'alcool.

III. *Fermentations succiniques.*

La formation de l'acide succinique par voie de fermentation peut être réalisée au moyen de deux ordres de principes tout à fait distincts, à savoir les sucres et l'acide malique.

1°. Elle a été signalée récemment (1) comme l'un des phénomènes secondaires de la fermentation alcoolique des sucres sous l'influence de la levûre de bière. La proportion de l'acide succinique ainsi obtenu ne dépasse pas quelques millièmes.

2°. L'acide succinique (2) s'obtient également dans la fermentation du malate de chaux et de l'asparagine (malammine). Mais, dans ces derniers cas, on ne connaît pas les conditions précises du développement de la fermentation, et on ignore si elle peut être réalisée isolément par l'emploi d'un ferment particulier.

§ 14.

FERMENTATION ACÉTIQUE DE L'ALCOOL ET FERMENTATIONS ANALOGUES.

La transformation du vin en vinaigre repose sur une oxydation lente, accomplie aux dépens de l'oxygène de l'air, et provoquée sous l'influence de corps azotés comparables aux ferments :

$$\underset{\text{Alcool}}{C^4H^6O^2} + O^4 = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + 2HO.$$

Pour la réaliser, on fait agir l'air sur une solution étendue

(1) PASTEUR, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 330; 1858.
(2) *Voir* PIRIA, DESSAIGNES et LIEBIG, dans *Jahresb. von Liebig fur* 1849, p. 305.

d'alcool, distribuée à la surface de corps poreux, tels que des copeaux, destinés à augmenter sa surface; le concours d'une température de 30 à 40 degrés est nécessaire. La fermentation, lente et difficile à l'origine, ne devient régulière qu'au bout d'un certain temps, c'est-à-dire dès que les matières azotées du vin et du bois ont pris l'état convenable pour jouer le rôle de ferments. A partir de ce moment, l'oxydation de l'alcool se continue presque indéfiniment, à la condition de le renouveler progressivement.

Le vinaigre formé se recouvre à mesure d'une pellicule particulière, désignée sous le nom de *mère du vinaigre* et constituée par des végétaux cryptogamiques. C'est dans cette substance que réside l'agent qui détermine l'oxydation. Ses métamorphoses ont été peu étudiées. On ne sait pas s'il joue le rôle d'un ferment véritable, ou bien s'il remplit un rôle analogue à celui de l'essence de térébenthine vis-à-vis de l'indigo, transmettant à l'alcool l'oxygène de l'air, après l'avoir d'abord fixé sur lui-même d'une manière transitoire. S'il en était ainsi, la production de l'acide acétique au moyen de l'alcool n'offrirait point les caractères véritables d'une fermentation.

La fermentation acétique s'écarte de toutes celles qui précèdent, parce qu'elle exige le concours chimique de l'air. Elle peut être regardée comme le type de la plupart des effets de pourriture lente compliqués d'oxydation et désignés sous le nom d'érémacausies. Ces phénomènes s'accomplissent en général avec le concours de matières azotées spéciales; mais on ne sait pas si ces matières sont des ferments véritables ou bien seulement des intermédiaires destinés à transmettre l'oxygène au principe qui s'altère, après l'avoir d'abord fixé sur elles-mêmes.

Quoi qu'il en soit, la fermentation acétique de l'alcool mérite une attention particulière, parce que cette même oxydation de l'alcool peut être réalisée à l'aide des agents chimiques ordinaires. La méthode d'oxydation qui se rapproche le plus de la fermentation acétique est celle qui repose sur l'influence de certains corps agissant uniquement par leur contact, sans que leur matière intervienne dans la réaction pondérale. Telle est, par exemple, l'influence du noir de platine. Voici donc encore un phénomène qui peut être produit à volonté, soit à l'aide

d'un ferment, soit à l'aide d'un agent de contact ordinaire : c'est un nouveau rapprochement entre les actions de contact et les fermentations.

§ 15.

FERMENTATIONS MANNITIQUE ET GLYCÉRIQUE DES SUCRES.

Dans un certain nombre de fermentations, chacun des produits engendrés par un principe sucré fermentescible renferme le même nombre d'équivalents de carbone que ce principe, ou tout au moins un nombre sous-multiple de celui-là ; de plus la fonction chimique du principe générateur se retrouve dans celle de ses dérivés, sans avoir éprouvé aucun changement essentiel. On peut comprendre dans cette catégorie générale plusieurs des fermentations qui ont été étudiées précédemment, telles que la fermentation maltosique de l'amidon, la fermentation glucosique du sucre de canne, celle qui transforme le même sucre en une matière gommeuse isomérique avec l'amidon, etc. Mais tous ces faits ayant été déjà décrits, il est inutile d'y revenir autrement. Au contraire, il est nécessaire d'exposer les métamorphoses des sucres en mannite et en glycérine, lesquelles rentrent dans le même genre de fermentations. La formation de ces deux substances au moyen des sucres offre un intérêt tout particulier, parce qu'elle confirme les liens généraux que l'on a cherché à établir dans le Livre III entre la glycérine, la mannite et les sucres proprement dits.

1. *Fermentation mannitique des sucres.*

La fermentation visqueuse des sucres (*voir* p. 603) est parfois accompagnée par un dégagement de gaz et par la formation d'un principe plus hydrogéné que la glucose, à savoir la mannite, $C^{12}H^{14}O^{12}$. Cette fermentation paraît due à l'action de l'hydrogène naissant sur les sucres.

Elle se développe parfois dans les jus d'oignons, de carottes, de betteraves, de céleri, etc., lesquels renferment à la fois des sucres et des matières azotées. Elle précède ou accompagne souvent la fermentation lactique ; mais les conditions précises de son accomplissement au moyen des sucres n'ont point été

définies jusqu'ici : on ne sait pas si elle répond à un ferment particulier et à des métamorphoses spéciales éprouvées par certaines matières animales.

II. *Fermentation glycérique des sucres.*

La formation de la glycérine a été signalée récemment comme l'un des effets secondaires de la fermentation alcoolique des sucres provoquée par la levûre de bière (1). Sa proportion s'élève à quelques centièmes. Mais on ignore si l'on pourrait réussir à produire la glycérine en proportion plus forte, en vertu d'un dédoublement plus net et avec le concours d'un ferment spécifique.

§ 16.

FERMENTATIONS SACCHARINES DE LA MANNITE ET DE LA GLYCÉRINE (2).

1. A côté des fermentations mannitique et glycérique des sucres viennent se ranger les fermentations réciproques. Leur existence présente un caractère jusqu'ici unique dans l'histoire des fermentations et dont l'importance est extrême : elle prouve que les effets des premières peuvent être renversés, de façon à revenir des produits fermentés aux principes fermentescibles eux-mêmes ; car la mannite et la glycérine, soumises à la fermentation, ont été changées à leur tour en un sucre véritable, appartenant à la famille des glucoses.

Voici le point de départ de ces nouveaux résultats relatifs à la fermentation saccharine. Les analogies qui existent entre la fermentation alcoolique de la mannite et de la glycérine et la fermentation alcoolique des sucres proprement dits, avaient conduit tout d'abord à penser que ces deux fermentations pouvaient bien n'être pas réellement distinctes : si la mannite et la glycérine fournissent de l'alcool, c'est qu'elles ont passé, au préalable, par l'état de sucre ? Pour examiner cette question, on a entrepris des expériences très-variées : leurs résultats ont varié suivant les circonstances. Ils appartiennent à deux

---

(1) PASTEUR, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 356 ; 1860.
(2) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 369 ; 1857.

catégories très-différentes, car ils montrent que la métamorphose préalable de la mannite et de la glycérine en sucre peut tantôt se produire, tantôt être évitée, suivant les conditions dans lesquelles on opère.

2. Jamais on ne l'observe dans les conditions normales de la fermentation alcoolique de la mannite et de la glycérine, on veut dire sous les influences simultanées du carbonate de chaux et de la caséine. Dans ces circonstances la transformation de la mannite et de la glycérine en alcool, soit à la température de 40 degrés, soit même à celle de 10 degrés, s'opère d'une manière directe, sans qu'à aucun moment de l'expérience on puisse saisir le moindre indice de l'existence temporaire d'un sucre proprement dit. Tous ces faits ont été signalés plus haut (p. 628).

Mais la marche régulière de ces expériences, au point de vue de la production de l'alcool, est subordonnée à la présence du carbonate de chaux ; s'il est supprimé, la fermentation cesse en général de se développer : la mannite et la glycérine demeurent inaltérées. Toutefois il n'en est pas toujours ainsi, car on a reconnu des circonstances particulières, dans lesquelles on observe encore la fermentation de la mannite et de la glycérine et la production de l'alcool, même en l'absence du carbonate de chaux ; mais, cette fois, elle est précédée par la formation d'un sucre proprement dit. Ce sont ces nouvelles observations qui constituent l'objet essentiel du présent paragraphe.

3. Divers résultats accidentels ayant mis sur cette nouvelle voie, pour en poursuivre l'étude d'une manière systématique, on a dissous dans l'eau la mannite et la glycérine et on les a abandonnées à la température ordinaire, au contact de tous les tissus et substances azotées de nature animale ou analogues que l'on a pu se procurer. Dans plusieurs cas, et notamment avec l'albumine, la caséine, la fibrine, la gélatine, les tissus cutané, rénal, pancréatique, etc., il s'est produit un sucre proprement dit, susceptible de réduire le tartrate cupropotassique et d'éprouver immédiatement, sous l'influence de la levûre de bière, la fermentation alcoolique. Mais avec les substances précédentes, les conditions de cette formation de sucre ne s'obtiennent pas à volonté.

Au contraire, il est un tissu, celui du testicule, qui provoque d'une manière à peu près constante la transformation de la mannite et de la glycérine en un sucre proprement dit. Voici dans quelles conditions : on prend des testicules d'homme ou d'animaux (coq, chien, cheval), on les coupe en petits morceaux et on les abandonne dans une solution formée de 10 parties d'eau et de 1 partie de mannite ou de glycérine. Le poids du tissu animal (supposé sec) doit représenter $\frac{1}{20}$ environ du poids de la mannite ou de la glycérine. On opère dans un flacon ouvert, sous l'influence de la lumière diffuse et d'une température qui doit rester comprise entre 10 et 20 degrés. Le tissu demeure en général sans se putréfier : s'il pourrit, l'expérience est manquée. La formation des moisissures et particulièrement celle du *Penicillium glaucum* est également nuisible, quoique à un moindre degré. On essaye de temps en temps la liqueur. Au bout d'un intervalle qui varie entre trois mois et une seule semaine, on constate d'ordinaire l'apparition d'une substance apte à réduire le tartrate cupropotassique et à fermenter immédiatement au contact de la levûre de bière. A ce moment, on sépare par décantation les fragments testiculaires, et on les soumet à des lavages réitérés, jusqu'à élimination totale de la mannite ou de la glycérine. Amenés à cet état, les tissus indiqués ont acquis la propriété de transformer ces deux principes en un sucre véritable.

En effet, on peut atteindre le but, en reproduisant avec les tissus préparés l'expérience qui vient d'être décrite, c'est-à-dire en les mettant de nouveau en contact avec une solution aqueuse de mannite ou de glycérine. L'expérience réussit en général et fournit presque toujours une certaine proportion de sucre. Il suffit même d'imprégner le tissu avec une solution de mannite ou de glycérine pour observer au bout de quelques semaines une formation de sucre très-abondante.

Quelques expériences réalisées avec la dulcite ont donné lieu à des résultats semblables.

4. Le sucre ainsi formé est analogue à la glucose par la plupart de ses propriétés. Il n'a pu être obtenu sous forme cristallisée; il est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool aqueux et dans la glycérine. C'est un corps assez hygrométrique, très-altérable durant l'évaporation de ses dissolutions, susceptible

de brunir sous l'influence des alcalis et de réduire le tartrate cupropotassique. L'acétate de plomb ammoniacal ne le précipite pas en proportion sensible. Au contact de la levûre de bière, ce sucre fermente immédiatement avec production d'alcool et d'acide carbonique.

Il était fort important de vérifier si ce sucre possède le pouvoir rotatoire et de déterminer la valeur numérique de ce pouvoir. Le premier point a été vérifié avec soin et ne demeure point douteux. La glucose produite par la fermentation de la mannite jouit du pouvoir rotatoire. Quant au second point, la facilité avec laquelle ce sucre se colore et s'altère, durant la concentration de ses dissolutions, a empêché de le préciser. Tout ce que l'on peut affirmer, c'est que ce sucre est lévogyre et qu'il paraît distinct des autres sucres par la valeur numérique de son pouvoir rotatoire.

5. Pour établir complétement le caractère de cette nouvelle fermentation, il reste à déterminer quelle est l'origine du sucre auquel elle donne naissance, et quelle influence le tissu testiculaire exerce sur sa formation.

Il n'est pas douteux que ce sucre emprunte ses éléments à la mannite et à la glycérine : ce fait résulte des déterminations de poids qui vont être indiquées plus loin. Mais il a fallu se livrer à bien des essais pour réussir à l'établir, car sa proportion varie extrêmement. Tantôt elle représente à peine quelques dix-millièmes du poids de la mannite ou de la glycérine employées; tantôt elle s'élève jusqu'au dixième du poids de ces mêmes matières : la dernière proportion n'a pu être dépassée. Ces variations s'expliquent par deux causes principales : d'une part, le milieu au sein duquel la fermentation s'opère, change par le fait même de cette fermentation ; d'autre part, le sucre formé se détruit sous des influences presque identiques à celles qui lui ont donné naissance. Durant les chaleurs de l'été, par exemple, on trouve souvent dans les liqueurs une certaine proportion d'alcool, et ce dernier résulte vraisemblablement de la destruction du sucre formé tout d'abord. Aussi le poids de la mannite et de la glycérine disparues est-il toujours supérieur au poids du sucre que l'on retrouve par l'analyse à la fin des expériences.

Quelles que soient ces difficultés, la proportion du sucre

formé dans les circonstances les plus favorables est assez forte pour que l'on soit obligé de le regarder comme produit aux dépens des éléments de la mannite et de la glycérine. Entre les nombreuses expériences faites pour éclaircir ce point, voici l'une des plus décisives.

Le 18 décembre 1856, on a pesé 2 grammes de testicules frais de coq (représentant à l'état sec $0^{gr},280$), 5 grammes de mannite et 50 grammes d'eau; on a introduit le tout dans un flacon communiquant avec l'atmosphère à travers un tube rempli de coton cardé; le flacon a été abandonné dans un laboratoire médiocrement chauffé. Le 12 avril 1857, on a mis fin à l'expérience. La liqueur renfermait $0^{gr},250$ de sucre proprement dit. Les fragments de testicule avaient conservé leur forme et leur aspect microscopique; un examen très-attentif y fit découvrir quelques traces presque inappréciables de végétaux. Lavés et séchés, ces fragments pesaient $0^{gr},230$; ils avaient donc perdu $0^{gr},050$. Cette perte est d'ailleurs plus apparente que réelle, car les testicules frais renferment une certaine proportion de substances salines et autres, solubles dans l'eau; de plus, une partie du tissu se désagrége durant l'expérience et devient également soluble, sans se changer en sucre; tous ces produits sont évalués ici comme perte, bien qu'on les retrouve en réalité à l'état soluble et en partie coagulable durant l'évaporation des liqueurs.

Malgré ces complications, la proportion du sucre formé dans l'expérience qui précède et dans diverses autres est telle, qu'il doit être regardé comme résultant surtout, et probablement exclusivement, de la transformation de la mannite et de la glycérine. On a pu confirmer cette conclusion par d'autres expériences dans lesquelles le tissu testiculaire a produit, sans diminuer notablement de poids, jusqu'à sept fois consécutives la transformation de la mannite en sucre.

Ces phénomènes tendent à assimiler l'influence du tissu testiculaire aux actions de contact proprement dites, interprétation confirmée par la permanence de la structure microscopique du tissu testiculaire.

Mais ce sont là des probabilités plutôt qu'une démonstration. En effet, les tissus animaux ne jouissent pas de cette invariabilité absolue de composition qui caractérise souvent les com-

posés minéraux agissant par contact. En même temps que le tissu agit, il s'altère d'une manière continue et se décompose, sans pourtant se putréfier. Les analyses qui en ont été faites dans le cours des expériences prouvent que la proportion de carbone peut y diminuer de 54 jusqu'à 46 centièmes; celle de l'azote de 16 jusqu'à 4 centièmes; tandis que l'hydrogène s'accroît de 7,3 à 8 centièmes et l'oxygène de 23 à 39 centièmes. D'après ces résultats, on ne peut décider avec toute rigueur si le tissu opère par action de contact, en raison de sa structure organique, ou de sa constitution chimique; ou bien si le fait même de sa décomposition exerce quelque influence.

Enfin le concours de l'air, nécessaire au succès de ces expériences, introduit une complication nouvelle : car il permet le développement d'êtres miscroscopiques animaux et surtout végétaux. Ce développement n'a jamais pu être évité complétement; mais il semble plus nuisible que favorable à la formation du sucre. Dans les expériences les plus heureuses, la production des êtres organisés était la plus faible possible: ainsi, dans celle dont on a cité plus haut les résultats numériques, leur présence ne s'est manifestée que par un examen très-minutieux. Ces détails, que l'on a cherché à rendre aussi fidèles que possible, montrent combien sont complexes les phénomènes de fermentation, combien ils renferment d'éléments inconnus ou obscurs.

Quoi qu'il en soit, les résultats que l'on vient d'exposer se distinguent par leur caractère synthétique des fermentations connues jusqu'à ce jour. Au lieu de changer le sucre, la mannite et la glycérine en alcool, en acide lactique, en acide butyrique, tous composés plus simples et plus difficiles à décomposer, elles conduisent à transformer la mannite et la glycérine, corps assez stables, et qui touchent à ceux que nous savons produire, en une substance d'un ordre de complication plus élevé et d'une stabilité moindre, on veut dire en un sucre véritable, analogue aux sucres qui se forment sous l'influence de la vie, au sein des tissus des végétaux et des animaux.

§ 17.

Jetons maintenant un coup d'œil en arrière et tâchons de résumer en quelques mots les caractères essentiels des fermentations et les effets que l'on peut en attendre.

Dans toute fermentation nous avons distingué trois choses : le principe fermentescible, les produits fermentés et le ferment. Les deux premiers objets peuvent être définis avec précision, tandis que la nature des ferments demeure obscure et leur mode d'action controversé. Pour éclaircir ces points, nous avons examiné séparément les ferments solubles et les ferments insolubles.

Les ferments solubles sont les ferments typiques. On peut les isoler, les purifier à la manière des principes chimiques définis; ils ne possèdent aucune structure organisée. Tels sont la diastase qui transforme l'amidon, l'émulsine qui a la propriété de dédoubler la salicine, le ferment glucosique du sucre de canne, la pancréatine, si efficace pour décomposer les corps gras neutres, etc.

L'étude comparée des effets produits par ces ferments est particulièrement décisive; car elle comprend les cas les plus simples, ceux dans lesquels l'analyse du phénomène peut être poursuivie le plus profondément. Aussi est-elle définie au point de vue chimique avec beaucoup de précision. Cette étude prouve d'ailleurs que les ferments solubles, une fois produits, exercent leur action indépendamment de tout acte vital ultérieur; leur action ne présente de corrélation nécessaire à l'égard d'aucun phénomène physiologique. On insiste sur ces mots, pour ne laisser aucune équivoque sur la manière d'envisager l'action des ferments solubles. Ce qui augmente encore la netteté des résultats obtenus à l'aide de semblables ferments, c'est que ces résultats peuvent être reproduits par des procédés purement chimiques, et principalement avec le concours des acides étendus. Or il n'est point douteux que les derniers corps opèrent par action de contact.

Dès lors l'identité des effets obtenus sous l'influence des acides avec les effets obtenus sous l'influence des ferments solubles conduit à admettre l'analogie des causes. Dans l'ac-

Entre l'acide lactique et les principes fermentescibles qui l'engendrent, il peut exister trois relations fort distinctes :

1°. L'acide lactique résulte de la métamorphose directe d'une glucose ou de la sorbine :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^6H^6O^6.$$

Sorbine. Acide lactique

La relation figurée par cette équation exprime une transformation isomérique. Cette relation ne représente des poids absolus que dans certains cas; en général, elle répond seulement à la métamorphose d'une portion des glucoses, le reste se changeant en alcool, en acide butyrique, etc. Une telle multiplicité dans les phénomènes peut être attribuée à la coexistence de plusieurs fermentations.

2°. Le sucre de lait et le sucre de canne, pour se changer en acide lactique, doivent fixer les éléments de l'eau :

$$C^{12}H^{11}O^{11} + HO = 2C^6H^6O^6.$$

Lactose. Eau. Acide lactique.

Cette relation, envisagée au point de vue pondéral, donne lieu aux mêmes remarques que la précédente.

3°. Enfin les matières sucrées qui renferment un excès d'hydrogène, telles que la mannite et la dulcite, le perdent, en devenant de l'acide lactique :

$$C^{12}H^{14}O^{12} = 2C^6H^6O^6 + H^2.$$

Mannite. Acide lactique. Hydrogène.

Dans ce dernier cas, le changement n'a jamais lieu poids pour poids; mais il se forme toujours de l'alcool et divers autres produits.

En raison de la variété des substances qui engendrent l'acide lactique, on est conduit à distinguer plusieurs fermentations lactiques, savoir :

La *fermentation lactique de la glucose*,

La *fermentation lactique de la sorbine*,

La *fermentation lactique du sucre de canne*,

La *fermentation lactique de la lactose ou du sucre de lait*.

La *fermentation lactique de la mannite*,

La *fermentation lactique de la dulcite, etc.*

L'étude de chacun de ces groupes de phénomènes pourrait

elle-même se subdiviser, suivant la nature des ferments qui en provoquent l'accomplissement.

Toutefois, comme la formation de l'acide lactique par voie de fermentation s'accomplit sous l'influence de certaines conditions générales qui sont les mêmes, quels que soient les principes sucrés employés et les ferments azotés mis en œuvre, on ne croit pas nécessaire de développer individuellement chacune des fermentations spéciales qui viennent d'être indiquées. Il suffira de traiter de la fermentation lactique, envisagée d'une manière générale.

Examinons d'abord comment on peut la provoquer.

2. Pour exciter la fermentation lactique, il suffit d'abandonner du lait à lui-même, surtout avec le concours d'une température de 30 à 40 degrés. Bientôt le sucre de lait commence à se transformer en acide lactique. Sa métamorphose résulte du contact de la caséine, principe azoté contenu dans le lait et dont la coagulation précède la formation de l'acide lactique. Mais si l'on opère sans autre précaution, la fermentation ne tarde pas à s'arrêter. Le changement de nature du milieu, qui devient de plus en plus acide, enlève sans doute au ferment son efficacité.

C'est en neutralisant l'acide lactique, à mesure qu'il prend naissance, que la fermentation peut être rendue continue et régulière. Pour atteindre ce but, le meilleur procédé consiste à abandonner le lait avec du carbonate de chaux, c'est-à-dire avec une substance capable de saturer l'acide lactique, dès qu'il se forme. La destruction du sucre de lait commence au bout de quelques jours; elle s'opère complétement dans l'espace de quelques semaines.

3. Dans cette opération, on peut remplacer le lait par la dissolution aqueuse d'un sucre ou d'un principe sucré quelconque; on la mélange avec la caséine, c'est-à-dire avec le principe azoté du lait, et avec du carbonate de chaux (1). La

(1) On prend :

Eau	100 parties.
Sucre, glucose ou mannite	10 parties.
Caséine (fromage blanc et mou)	1 partie.
Carbonate de chaux	10 parties

fermentation lactique se manifeste également et son développement a lieu de la même manière.

On peut même, pour mettre en évidence ses caractères généraux, substituer aux divers agents qui la déterminent des substances équivalentes.

C'est ainsi que l'on remplace, d'un côté le carbonate de chaux, soit par un bicarbonate soluble, tel que ceux de potasse et de soude; soit par un carbonate insoluble, tel que ceux de baryte, de magnésie, de manganèse, de fer, de zinc, etc. Certains oxydes insolubles, tels que l'oxyde de zinc, et même quelques métaux, tels que le fer et le zinc, ont une efficacité semblable.

D'un autre côté, à la caséine employée comme ferment, on peut substituer toute membrane, tout tissu animal et même toute matière azotée analogue. Les substances que l'on emploie peuvent être douées d'une structure spéciale ou bien en être privées; elles peuvent être insolubles, comme la fibrine, ou bien solubles, comme l'albumine. Enfin on peut provoquer ces effets, même avec la gélatine, c'est-à-dire avec une substance purement artificielle, quoique dérivée des substances précédentes.

En résumé, la fermentation lactique résulte du concours de trois corps distincts : un principe sucré, un ferment azoté, et une matière capable de saturer l'acide qui va prendre naissance. Mais, à chacun de ces trois corps, on peut substituer toute une série de corps équivalents, sans modifier ni la nature des phénomènes, ni les caractères essentiels qui président à leur accomplissement.

4. Le principe sucré et la matière saturante sont nettement définis et faciles à étudier dans la suite de leurs métamorphoses. Mais il n'en est pas de même des ferments. On doit dès lors se demander quels changements ces derniers éprouvent et s'ils sont réellement multiples, comme les principes sucrés sur lesquels ils agissent. Ce double problème n'est point résolu.

D'un côté, les changements qu'éprouvent les ferments lactiques, pendant qu'ils agissent, sont encore incomplétement connus. Dans tous les cas, la matière azotée s'épuise et cesse d'agir au bout d'un certain temps, toutes les fois que l'on opère avec une proportion limitée de cette matière vis-à-vis d'une proportion de sucre illimitée.

On sait également que si l'on emploie la mannite, la matière azotée agit indépendamment du concours de l'air, au moins pendant la durée de l'expérience; d'ailleurs elle se détruit, en dégageant à l'état libre une grande partie de l'azote qu'elle renferme.

3. Existe-t-il un ferment lactique spécifique? ou bien les ferments lactiques sont-ils divers, comme les matières azotées qui les fournissent? Voici ce que l'on sait de plus précis à cet égard. Dans ces derniers temps, M. Pasteur a réussi à découvrir un ferment spécial, propre à déterminer en quelques heures le commencement de la fermentation lactique. Cette *levûre lactique* doit être empruntée à une fermentation lactique en activité. Elle se présente sous la forme de granulations moléculaires, insolubles, excessivement ténues. Introduite dans une dissolution sucrée que l'on maintient à la température de 30 degrés, elle y développe rapidement la fermentation lactique. Cette levûre, employée isolément vis-à-vis d'un principe sucré, s'épuise dans le cours de l'expérience, comme le ferait toute autre matière azotée jouant le rôle de ferment lactique. Mais il paraît qu'elle se renouvelle et se multiplie, lorsqu'elle est placée en présence des matières azotées, et particulièrement au sein d'une infusion filtrée de levûre de bière.

Son évolution a été assimilée par M. Pasteur à un développement vital. Ce savant regarde la fermentation lactique comme un phénomène corrélatif de l'organisation d'un être vivant, lequel constituerait la levûre lactique. Une telle explication tend à assimiler la fermentation lactique à un acte physiologique. Mais elle est loin d'être démontrée. Peut-être pourrait-on contester l'opinion même qui lui sert de prémisse; car elle suppose préalablement que la levûre lactique est organisée, ce qui ne résulte point d'une manière certaine de son examen microscopique.

Sans pousser le doute aussi loin, et même en admettant que la levûre lactique est réellement vivante, rien ne prouve que la fermentation lactique soit sous la dépendance d'un phénomène vital. En effet, on peut envisager l'action de la levûre correspondante d'une manière toute différente. En fait, cette levûre se développe en même temps que le ferment, aux dépens des mêmes matières azotées, et

dans les mêmes conditions; mais elle peut en être tout à fait distincte. Pour le concevoir, il suffit d'admettre que cet être organisé possède la propriété de sécréter le ferment lactique véritable. Ce dernier n'a pas encore été isolé; on ignore s'il est soluble ou insoluble. Mais, dans l'ordre d'idées dont il s'agit maintenant, il serait comparable à la pepsine et à la diastase. Une fois sécrété, il agirait indépendamment de tout acte physiologique ultérieur, et comme pourrait le faire dans d'autres réactions un acide ou une base organique formée par le même être vivant.

6. Jusqu'ici, nous avons raisonné dans l'hypothèse qu'il existe un ferment particulier présidant d'une manière nécessaire à toutes les formations d'acide lactique; mais cette opinion même ne saurait être regardée comme établie d'une manière irréfragable. En effet, les conditions si multipliées dans lesquelles les fermentations lactiques peuvent se développer augmentent nos incertitudes sur le caractère véritable des ferments qui les provoquent. On a vu que toute matière azotée peut jouer le rôle de ferment lactique; mais on ignore si, pour produire de tels effets, toute matière azotée doit passer nécessairement par la même structure que la levûre lactique proprement dite, ou bien si elle doit donner naissance au même principe défini qui constituerait le ferment spécifique, d'après les conjectures développées ci-dessus. S'il en était ainsi, on aurait établi un point fondamental, à savoir la formation artificielle d'un ferment spécifique, puisque ce principe pourrait être obtenu à volonté par deux voies, par le jeu des organes d'un être vivant et par les mutations artificielles des substances azotées.

7. Enfin il est nécessaire d'observer que ces dernières mutations sont telles, qu'elles expliquent peut-être dans un grand nombre de cas la fermentation lactique, sans recourir à l'hypothèse d'un ou de plusieurs ferments propres, soit naturels, soit artificiels. Il suffirait d'admettre que le mouvement de décomposition des matières azotées se communique aux matières sucrées et donne lieu à leur métamorphose chimique. Aucun phénomène ne se prête mieux à cette interprétation que les fermentations lactiques et butyriques.

En résumé, la discussion qui précède montre quelle est

notre ignorance et notre incertitude sur le caractère véritable des fermentations lactiques et sur celui des ferments multiples qui les provoquent. Ces points de doctrine réclament de nouvelles études et surtout une analyse attentive et comparée de tous les faits et de toutes les conditions essentielles du problème.

8. Ce qui rend particulièrement difficile toute explication de la fermentation lactique, ce n'est point seulement l'obscurité qui règne sur la nature des ferments; mais c'est aussi le peu de succès des tentatives destinées à changer les sucres en acide lactique par des méthodes directes et purement chimiques. Néanmoins, il est bon de signaler à cet égard quelques relations qui établissent une filiation très-précise entre les produits de la fermentation lactique et ceux de la fermentation alcoolique. En effet, on a vu dans le tome I[er] comment on pouvait former l'acide lactique avec l'alcool. Il suffit de changer cet alcool en aldéhyde, puis de combiner l'aldéhyde avec l'acide formique naissant :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} - H^2 = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2},$$

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + \underset{\text{Acide formique.}}{C^2H^2O^4} = \underset{\text{Acide lactique.}}{C^6H^6O^6}.$$

La dernière métamorphose peut être effectuée de façon à produire avec un poids donné de sucre autant d'acide lactique, par la voie chimique proprement dite, que l'on pourrait en obtenir à la suite d'une fermentation directe.

§ 13.

FERMENTATIONS BUTYRIQUES ET ANALOGUES.

1. *Des fermentations acides en général.*

La production de substances acides par la voie des fermentations a été observée de tout temps. Son point de départ réside dans quelques phénomènes naturels, tels que la décomposition des sucres, des blés ou des farines mouillées, l'acescence spontanée du lait, déjà étudiée plus haut, la transformation du vin en vinaigre, etc. Chacun de ces phénomènes, étudié attentive-

est un multiple de celui de son générateur, parce que plusieurs équivalents de ce dernier se sont condensés en un seul dans la formation du principe polymère.

Tantôt le corps polymère peut reprendre son état primitif sous des influences convenablement choisies; tout au moins fournit-il les mêmes dérivés dans toutes ses réactions. Tantôt, au contraire, le corps polymère possède des affinités propres, se combine suivant des rapports individuels et ne revient plus, en général, au type simple du principe qui lui a donné naissance; sa complication acquise se conserve dans les combinaisons qu'il peut former.

4°. La transformation d'un composé organique déterminé dans un composé isomérique n'est pas toujours accompagnée par un phénomène de condensation moléculaire. Souvent il arrive que le principe nouveau possède la même formule et le même équivalent que le corps primitif; mais il s'en distingue par ses propriétés physiques et chimiques et surtout par son aptitude à entrer dans certaines combinaisons, puis à en sortir, sans reprendre un état identique avec son isomère. Tel est le cas précis désigné dans cet ouvrage sous le nom d'*isomérie proprement dite* ou *isomérie parfaite*. C'est l'un des phénomènes les plus curieux, au point de vue physique et chimique; c'est aussi l'un des plus importants dans l'étude des êtres vivants. En effet, ces derniers renferment un grand nombre de principes isomères, représentés par une même composition, par une même formule, par une même fonction chimique : tels sont les essences hydrocarbonées, les sucres et probablement aussi les principes azotés de nature animale. Tous ces corps ne se distinguent que par certaines réactions chimiques délicates et par certaines propriétés physiques, dont la diversité pourrait échapper aisément à une étude peu attentive. On comprendra tous ces principes dans la classe qui répond à l'isomérie parfaite, bien que la plupart n'aient pas encore été produits par l'art et que l'on réussisse seulement dans un petit nombre de cas à les transformer les uns dans les autres.

Parmi les caractères auxquels on a recours pour établir des différences entre les corps isomères de cette catégorie, l'un des plus essentiels se tire du pouvoir rotatoire. L'intérêt de

2°. La fermentation acide est accompagnée par un dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène ; elle donne lieu à un phénomène de réduction. Tel est le caractère de la fermentation butyrique des sucres et de la mannite. Pour reconnaître ce caractère, il suffit de comparer la composition de l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, à celle de la glucose, $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Il en est de même de la *fermentation valérique des sucres*, de la *fermentation propionique des sucres, etc.;* si tant est que ces phénomènes puissent être réalisés isolément et indépendamment de la fermentation butyrique.

3°. La fermentation qui produit l'acide succinique, $C^8H^6O^8$, est réductrice, quand elle a lieu aux dépens de l'acide malique, $C^8H^6O^{10}$, et de l'asparagine (malammine); mais elle est oxydante, lorsqu'elle porte sur les sucres, $C^{12}H^{12}O^{12}$.

4°. C'est dans une catégorie spéciale et dans un paragraphe séparé que nous traiterons de la fermentation qui engendre l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, aux dépens de l'alcool, $C^4H^6O^2$. Ce phénomène offre les caractères d'une oxydation. Mais l'oxydation ne se produit pas uniquement au moyen des éléments du principe fermentescible : l'oxygène de l'air y intervient; ce qui éloigne profondément cette fermentation de toutes les autres exposées jusqu'ici.

II. *Fermentations butyriques.*

1. La nature des principes qui peuvent éprouver les fermentations butyriques présente un caractère plus général que celle des corps aptes à subir les fermentations alcooliques.

En effet, ces principes ne sont pas renfermés exclusivement dans la catégorie des sucres proprement dits, ni même dans celle des matières analogues à la mannite et à la glycérine ; car la fermentation butyrique peut être réalisée avec les acides lactique, tartrique, malique, citrique, mucique, etc., et même avec les matières azotées analogues à la fibrine.

La fermentation butyrique des sucres (1) est la mieux connue. Pour la déterminer, il faut produire d'abord la fermen-

(1) PELOUZE et GÉLIS, *Annales de Chimie et de Physique*, 3° série, t. X, p. 434; 1844.

1°. L'acide acétique, $C^4 H^4 O^4$;

2°. L'éther méthylformique :

$$C^4 H^4 O^4 = C^2 H^4 O^2 + C^2 H^2 O^4 - H^2 O^2;$$

3°. L'acide éthylcarbonique :

$$C^6 H^6 O^6 = C^4 H^6 O^2 + C^2 O^4, H^2 O^2 - H^2 O^2;$$

4°. L'éther méthylcarbonique :

$$C^6 H^6 O^6 = 2 C^2 H^4 O^2 + C^2 O^4, H^2 O^2 - 2 H^2 O^2;$$

5°. L'acide lactique, $C^6 H^6 O^6$;

6°. La glucose, $C^{12} H^{12} O^{12}$.

3. Telle est aussi la relation entre l'acide formique, $C^2 H^2 O^4$, et l'acide oxyglycollique, $C^4 H^4 O^8$;

Entre le lactide, $C^6 H^4 O^4$, l'acide acrylique, $C^6 H^4 O^4$, et l'acide éthylfumarique :

$$C^{12} H^8 O^8 = C^8 H^4 O^8 + C^4 H^6 O^2 - H^2 O^2.$$

4. Ainsi encore, à la composition $n C^2 H^2 O$ répondent,

1°. L'aldéhyde, $C^4 H^4 O^2$;

2°. L'acide butyrique, $C^8 H^8 O^4$;

3°. L'éther acétique :

$$C^8 H^8 O^4 = C^4 H^6 O^2 + C^4 H^4 O^4 - H^2 O^2;$$

4°. L'acide amylcarbonique :

$$C^{12} H^{12} O^6 = C^{10} H^{12} O^2 + C^2 O^4, H^2 O^2 - H^2 O^2;$$

5°. L'acide leucique, $C^{12} H^{12} O^6$;

6°. La monovalérine :

$$C^{16} H^{16} O^8 = C^6 H^8 O^6 + C^{10} H^{10} O^4 - H^2 O^2.$$

On trouve ici un exemple particulier compris dans une relation plus étendue. En effet, tout monoglycéride primaire, dérivé d'un acide $C^{4n+2} H^{4n+2} O^4$, répond à la formule $C^{4n+8} H^{4n+8} O^8$, et offre, par conséquent, une composition équivalente :

Avec l'acide $C^{2n+4} H^{2n+4} O^4$ et avec l'acide $C^{3n+6} H^{3n+6} O^6$;

Avec les éthers métamères qui répondent à la même formule que ces deux acides;

Avec l'aldéhyde, $C^{n+2} H^{n+2} O^2$, dans le cas où n est pair, etc.

5. On peut également citer certains composés représentés par une même formule, mais dont la coïncidence accidentelle résulte du développement de séries entièrement distinctes :

une complexité singulière. Elle donne naissance à plusieurs corps, produits simultanés de l'action d'une même cause, ou peut-être dérivés coexistants de l'action de plusieurs ferments agissant à la fois. Cette complexité dans les effets est telle, que les phénomènes dont il s'agit ne peuvent plus être, si ce n'est exceptionnellement, représentés par des équations simples. On n'y réussit pas, même en se bornant à regarder ces équations comme approximatives, comme on a pu le faire plus haut pour la fermentation alcoolique produite par la levûre de bière.

5. Après avoir parlé de la formation des acides $C^{2n}H^{2n}O^4$, ce serait ici le lieu de rappeler le goût si prononcé d'acide formique que prennent certaines poires, en dépassant l'état de maturité : peut-être cette saveur révèle-t-elle l'existence d'une fermentation nouvelle des matières sucrées.

6. Pour achever d'éclaircir l'étude de la fermentation butyrique, on doit se demander, comme on l'a déjà fait pour les autres fermentations, si les produits qu'elle fournit peuvent être formés par voie chimique, au moyen des mêmes principes fermentescibles. L'expérience répond à cette question, et prouve qu'il en est ainsi dans plusieurs circonstances. En effet, les sucres, et probablement aussi les autres substances aptes à fournir par fermentation les acides $C^{2n}H^{2n}O^4$, sont aptes à produire les mêmes acides, lorsqu'on les traite par la chaux sodée à une haute température. Mais la proportion des acides formés aux dépens des sucres par les méthodes chimiques ordinaires est bien plus faible que celle qui résulte de la fermentation butyrique. Ajoutons d'ailleurs que l'on ne sait pas jusqu'ici produire les mêmes effets en se bornant à recourir aux agents de contact.

7. Reste à envisager la fermentation butyrique au point de vue synthétique, c'est-à-dire en tant que propre à transformer les principes organiques en des principes nouveaux, plus compliqués que leurs générateurs. Sous ce rapport, il est utile de signaler les résultats suivants, bien qu'ils soient encore aussi vagues et aussi imparfaits que les faits du même ordre indiqués à l'occasion des fermentations alcooliques.

1°. La formation des acides $C^{2n}H^{2n}O^4$ les moins carburés, aux dépens des sucres, permet d'espérer celle des acides plus compliqués et jusqu'à celle des acides gras proprement dits.

2°. Le changement de l'acide lactique, $C^6 H^6 O^6$, en acide butyrique, $C^8 H^8 O^4$, offre avec plus de certitude encore les caractères d'une métamorphose synthétique. En effet, l'acide lactique a pu être formé au moyen de l'aldéhyde, c'est-à-dire d'un dérivé de l'alcool, $C^4 H^6 O^2$; on peut donc transformer ce dernier en acide butyrique, $C^8 H^8 O^4$, par l'intermédiaire d'une fermentation. Quelque légitime que paraisse cette conclusion, il serait cependant utile de la contrôler en transformant en acide butyrique un échantillon d'acide lactique que l'on aurait préparé expérimentalement au moyen de l'alcool.

III. *Fermentations succiniques.*

La formation de l'acide succinique par voie de fermentation peut être réalisée au moyen de deux ordres de principes tout à fait distincts, à savoir les sucres et l'acide malique.

1°. Elle a été signalée récemment (1) comme l'un des phénomènes secondaires de la fermentation alcoolique des sucres sous l'influence de la levûre de bière. La proportion de l'acide succinique ainsi obtenu ne dépasse pas quelques millièmes.

2°. L'acide succinique (2) s'obtient également dans la fermentation du malate de chaux et de l'asparagine (malammine). Mais, dans ces derniers cas, on ne connaît pas les conditions précises du développement de la fermentation, et on ignore si elle peut être réalisée isolément par l'emploi d'un ferment particulier.

§ 14.

FERMENTATION ACÉTIQUE DE L'ALCOOL ET FERMENTATIONS ANALOGUES.

La transformation du vin en vinaigre repose sur une oxydation lente, accomplie aux dépens de l'oxygène de l'air, et provoquée sous l'influence de corps azotés comparables aux ferments :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^4 H^6 O^2} + O^4 = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4 H^4 O^4} + 2 HO.$$

Pour la réaliser, on fait agir l'air sur une solution étendue

(1) PASTEUR, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 330; 1860.
(2) *Voir* PIRIA, DESSAIGNES et LIEBIG, dans *Jahresb. von Liebig für* 1849, p. 303.

d'alcool, distribuée à la surface de corps poreux, tels que des copeaux, destinés à augmenter sa surface; le concours d'une température de 30 à 40 degrés est nécessaire. La fermentation, lente et difficile à l'origine, ne devient régulière qu'au bout d'un certain temps, c'est-à-dire dès que les matières azotées du vin et du bois ont pris l'état convenable pour jouer le rôle de ferments. A partir de ce moment, l'oxydation de l'alcool se continue presque indéfiniment, à la condition de le renouveler progressivement.

Le vinaigre formé se recouvre à mesure d'une pellicule particulière, désignée sous le nom de *mère du vinaigre* et constituée par des végétaux cryptogamiques. C'est dans cette substance que réside l'agent qui détermine l'oxydation. Ses métamorphoses ont été peu étudiées. On ne sait pas s'il joue le rôle d'un ferment véritable, ou bien s'il remplit un rôle analogue à celui de l'essence de térébenthine vis-à-vis de l'indigo, transmettant à l'alcool l'oxygène de l'air, après l'avoir d'abord fixé sur lui-même d'une manière transitoire. S'il en était ainsi, la production de l'acide acétique au moyen de l'alcool n'offrirait point les caractères véritables d'une fermentation.

La fermentation acétique s'écarte de toutes celles qui précèdent, parce qu'elle exige le concours chimique de l'air. Elle peut être regardée comme le type de la plupart des effets de pourriture lente compliqués d'oxydation et désignés sous le nom d'érémacausies. Ces phénomènes s'accomplissent en général avec le concours de matières azotées spéciales; mais on ne sait pas si ces matières sont des ferments véritables ou bien seulement des intermédiaires destinés à transmettre l'oxygène au principe qui s'altère, après l'avoir d'abord fixé sur elles-mêmes.

Quoi qu'il en soit, la fermentation acétique de l'alcool mérite une attention particulière, parce que cette même oxydation de l'alcool peut être réalisée à l'aide des agents chimiques ordinaires. La méthode d'oxydation qui se rapproche le plus de la fermentation acétique est celle qui repose sur l'influence de certains corps agissant uniquement par leur contact, sans que leur matière intervienne dans la réaction pondérale. Telle est, par exemple, l'influence du noir de platine. Voici donc encore un phénomène qui peut être produit à volonté, soit à l'aide

I. *Éthers composés dérivés de deux générateurs.*

1. Tels sont les éthers formés par l'union d'un acide $C^{2n}H^{2n}O^4$ avec un alcool $C^{2m}H^{2m+2}O^2$, par exemple les éthers suivants, qui répondent à la formule commune $C^{12}H^{12}O^4$:

L'éther méthylvalérique......	$C^2H^4O^2 + C^{10}H^{10}O^4 - H^2O^2$
L'éther éthylbutyrique.......	$C^4H^6O^2 + C^8H^8O^4 - H^2O^2$
L'éther propylpropionique....	$C^6H^8O^2 + C^6H^6O^4 - H^2O^2$
L'éther butylacétique........	$C^8H^{10}O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2$
L'éther amylformique........	$C^{10}H^{12}O^2 + C^2H^2O^4 - H^2O^2$

Non-seulement leurs formules et leur densité de vapeur sont identiques, mais leurs points d'ébullition sont tous situés au voisinage de 115 degrés; leurs densités à l'état liquide et généralement leurs propriétés physiques sont à peu près identiques.

Ce qui les distingue, c'est qu'ils sont formés au moyen d'acides et d'alcools différents; c'est qu'ils se décomposent en ces mêmes acides et alcools sous l'influence des agents d'hydratation; c'est enfin que dans leurs métamorphoses on retombe constamment sur les acides et sur les alcools générateurs, ou tout au moins sur les produits de leur décomposition.

Les générateurs des éthers précédents, acide et alcool, dérivent d'une même série générale et se rattachent tous deux aux carbures $C^{2n}H^{2n}$; mais cette relation n'a rien de nécessaire.

2. En effet, l'on obtient également des éthers métamères, en unissant les acides compris dans une autre formule générale, par exemple dans la formule $C^{2n}H^{2n-2}O^4$, avec les alcools $C^{2m}H^{2m+2}O^2$, et, plus généralement, les acides $C^{2n}H^{2p}O^4$, avec les alcools $C^{2m}H^{2q}O^2$. Dans ce cas, plus étendu que le premier, la compensation s'établit de la même manière, l'acide étant diminué et l'alcool augmenté corrélativement d'un même nombre d'équivalents de carbone et d'hydrogène.

3. Ce genre de métamérie s'étend plus loin encore; car les nombres d'équivalents de carbone et d'hydrogène qui font la différence des générateurs, pris deux à deux, peuvent cesser d'être égaux. Tels sont notamment les éthers formés par la combinaison des acides $C^{2n}H^{2n-8}O^4$ avec les alcools $C^{2m}H^{2m+2}O^2$.

définies jusqu'ici : on ne sait pas si elle répond à un ferment particulier et à des métamorphoses spéciales éprouvées par certaines matières animales.

II. *Fermentation glycérique des sucres.*

La formation de la glycérine a été signalée récemment comme l'un des effets secondaires de la fermentation alcoolique des sucres provoquée par la levûre de bière (1). Sa proportion s'élève à quelques centièmes. Mais on ignore si l'on pourrait réussir à produire la glycérine en proportion plus forte, en vertu d'un dédoublement plus net et avec le concours d'un ferment spécifique.

§ 16.

FERMENTATIONS SACCHARINES DE LA MANNITE ET DE LA GLYCÉRINE (2).

1. A côté des fermentations mannitique et glycérique des sucres viennent se ranger les fermentations réciproques. Leur existence présente un caractère jusqu'ici unique dans l'histoire des fermentations et dont l'importance est extrême : elle prouve que les effets des premières peuvent être renversés, de façon à revenir des produits fermentés aux principes fermentescibles eux-mêmes ; car la mannite et la glycérine, soumises à la fermentation, ont été changées à leur tour en un sucre véritable, appartenant à la famille des glucoses.

Voici le point de départ de ces nouveaux résultats relatifs à la fermentation saccharine. Les analogies qui existent entre la fermentation alcoolique de la mannite et de la glycérine et la fermentation alcoolique des sucres proprement dits, avaient conduit tout d'abord à penser que ces deux fermentations pouvaient bien n'être pas réellement distinctes : si la mannite et la glycérine fournissent de l'alcool, c'est qu'elles ont passé, au préalable, par l'état de sucre ? Pour examiner cette question, on a entrepris des expériences très-variées : leurs résultats ont varié suivant les circonstances. Ils appartiennent à deux

(1) PASTEUR, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 356 ; 1860.
(2) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 369 ; 1857.

catégories très-différentes, car ils montrent que la métamorphose préalable de la mannite et de la glycérine en sucre peut tantôt se produire, tantôt être évitée, suivant les conditions dans lesquelles on opère.

2. Jamais on ne l'observe dans les conditions normales de la fermentation alcoolique de la mannite et de la glycérine, on veut dire sous les influences simultanées du carbonate de chaux et de la caséine. Dans ces circonstances la transformation de la mannite et de la glycérine en alcool, soit à la température de 40 degrés, soit même à celle de 10 degrés, s'opère d'une manière directe, sans qu'à aucun moment de l'expérience on puisse saisir le moindre indice de l'existence temporaire d'un sucre proprement dit. Tous ces faits ont été signalés plus haut (p. 628).

Mais la marche régulière de ces expériences, au point de vue de la production de l'alcool, est subordonnée à la présence du carbonate de chaux; s'il est supprimé, la fermentation cesse en général de se développer : la mannite et la glycérine demeurent inaltérées. Toutefois il n'en est pas toujours ainsi, car on a reconnu des circonstances particulières, dans lesquelles on observe encore la fermentation de la mannite et de la glycérine et la production de l'alcool, même en l'absence du carbonate de chaux; mais, cette fois, elle est précédée par la formation d'un sucre proprement dit. Ce sont ces nouvelles observations qui constituent l'objet essentiel du présent paragraphe.

3. Divers résultats accidentels ayant mis sur cette nouvelle voie, pour en poursuivre l'étude d'une manière systématique, on a dissous dans l'eau la mannite et la glycérine et on les a abandonnées à la température ordinaire, au contact de tous les tissus et substances azotées de nature animale ou analogues que l'on a pu se procurer. Dans plusieurs cas, et notamment avec l'albumine, la caséine, la fibrine, la gélatine, les tissus cutané, rénal, pancréatique, etc., il s'est produit un sucre proprement dit, susceptible de réduire le tartrate cupropotassique et d'éprouver immédiatement, sous l'influence de la levûre de bière, la fermentation alcoolique. Mais avec les substances précédentes, les conditions de cette formation de sucre ne s'obtiennent pas à volonté.

Au contraire, il est un tissu, celui du testicule, qui provoque d'une manière à peu près constante la transformation de la mannite et de la glycérine en un sucre proprement dit. Voici dans quelles conditions : on prend des testicules d'homme ou d'animaux (coq, chien, cheval), on les coupe en petits morceaux et on les abandonne dans une solution formée de 10 parties d'eau et de 1 partie de mannite ou de glycérine. Le poids du tissu animal (supposé sec) doit représenter $\frac{1}{20}$ environ du poids de la mannite ou de la glycérine. On opère dans un flacon ouvert, sous l'influence de la lumière diffuse et d'une température qui doit rester comprise entre 10 et 20 degrés. Le tissu demeure en général sans se putréfier : s'il pourrit, l'expérience est manquée. La formation des moisissures et particulièrement celle du *Penicillium glaucum* est également nuisible, quoique à un moindre degré. On essaye de temps en temps la liqueur. Au bout d'un intervalle qui varie entre trois mois et une seule semaine, on constate d'ordinaire l'apparition d'une substance apte à réduire le tartrate cupropotassique et à fermenter immédiatement au contact de la levûre de bière. A ce moment, on sépare par décantation les fragments testiculaires, et on les soumet à des lavages réitérés, jusqu'à élimination totale de la mannite ou de la glycérine. Amenés à cet état, les tissus indiqués ont acquis la propriété de transformer ces deux principes en un sucre véritable.

En effet, on peut atteindre le but, en reproduisant avec les tissus préparés l'expérience qui vient d'être décrite, c'est-à-dire en les mettant de nouveau en contact avec une solution aqueuse de mannite ou de glycérine. L'expérience réussit en général et fournit presque toujours une certaine proportion de sucre. Il suffit même d'imprégner le tissu avec une solution de mannite ou de glycérine pour observer au bout de quelques semaines une formation de sucre très-abondante.

Quelques expériences réalisées avec la dulcite ont donné lieu à des résultats semblables.

4. Le sucre ainsi formé est analogue à la glucose par la plupart de ses propriétés. Il n'a pu être obtenu sous forme cristallisée ; il est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool aqueux et dans la glycérine. C'est un corps assez hygrométrique, très-altérable durant l'évaporation de ses dissolutions, susceptible

Mais dans cette circonstance, la fonction chimique des deux métamères n'est point la même. Car, dans un cas, l'aptitude de l'acide à entrer en combinaison est épuisée et l'éther résultant est neutre; tandis que, dans l'autre cas, l'acide a perdu seulement la moitié de sa capacité de saturation, l'éther résultant est acide.

Des relations analogues existent entre les éthers des alcools diatomiques et triatomiques, comparés soit entre eux, soit avec ceux des alcools monoatomiques. Mais il paraît inutile de développer davantage ce nouveau genre de métamérie dans lequel les termes générateurs des métamères ne se répondent plus deux à deux : ses effets extrêmes finissent par se confondre avec ceux des compositions équivalentes.

IV. *Éthers dérivés des alcools, des aldéhydes, des carbures, de l'ammoniaque, etc.*

1°. Au lieu d'unir un acide et un alcool, de façon à produire un éther composé, on peut combiner deux alcools l'un avec l'autre, et par leur combinaison engendrer toute une série nouvelle de composés métamères.

Les plus simples de ces composés sont ceux qui résultent de l'union de deux alcools homologues; ils se ressemblent plus encore, s'il est possible, que les éthers dérivés des acides. Ils sont d'autant plus difficiles à distinguer les uns des autres par des réactions chimiques, qu'il est moins aisé de dissocier les alcools réunis dans leur formation.

On citera seulement :

L'éther méthylamylique.. $C^2H^4O^2+C^{10}H^{12}O^2-H^2O^2$
L'éther méthylbutylique.. $C^4H^6O^2+C^8H^{10}O^2-H^2O^2$

métamères avec l'éther propylique, C^6H^7O, ou

$$C^{12}H^{14}O^2 = C^6H^8O^2 + C^6H^8O^2 - H^2O^2,$$

et même avec l'alcool caproylique,

$$C^{12}H^{14}O^2,$$

mais la fonction de ce dernier corps est fort différente.

On pourrait également énumérer ici les éthers mixtes formés

formé dans les circonstances les plus favorables est assez forte pour que l'on soit obligé de le regarder comme produit aux dépens des éléments de la mannite et de la glycérine. Entre les nombreuses expériences faites pour éclaircir ce point, voici l'une des plus décisives.

Le 18 décembre 1856, on a pesé 2 grammes de testicules frais de coq (représentant à l'état sec $0^{gr},280$), 5 grammes de mannite et 50 grammes d'eau ; on a introduit le tout dans un flacon communiquant avec l'atmosphère à travers un tube rempli de coton cardé ; le flacon a été abandonné dans un laboratoire médiocrement chauffé. Le 12 avril 1857, on a mis fin à l'expérience. La liqueur renfermait $0^{gr},250$ de sucre proprement dit. Les fragments de testicule avaient conservé leur forme et leur aspect microscopique ; un examen très-attentif y fit découvrir quelques traces presque inappréciables de végétaux. Lavés et séchés, ces fragments pesaient $0^{gr},230$; ils avaient donc perdu $0^{gr},050$. Cette perte est d'ailleurs plus apparente que réelle, car les testicules frais renferment une certaine proportion de substances salines et autres, solubles dans l'eau ; de plus, une partie du tissu se désagrége durant l'expérience et devient également soluble, sans se changer en sucre ; tous ces produits sont évalués ici comme perte, bien qu'on les retrouve en réalité à l'état soluble et en partie coagulable durant l'évaporation des liqueurs.

Malgré ces complications, la proportion du sucre formé dans l'expérience qui précède et dans diverses autres est telle, qu'il doit être regardé comme résultant surtout, et probablement exclusivement, de la transformation de la mannite et de la glycérine. On a pu confirmer cette conclusion par d'autres expériences dans lesquelles le tissu testiculaire a produit, sans diminuer notablement de poids, jusqu'à sept fois consécutives la transformation de la mannite en sucre.

Ces phénomènes tendent à assimiler l'influence du tissu testiculaire aux actions de contact proprement dites, interprétation confirmée par la permanence de la structure microscopique du tissu testiculaire.

Mais ce sont là des probabilités plutôt qu'une démonstration. En effet, les tissus animaux ne jouissent pas de cette invariabilité absolue de composition qui caractérise souvent les com-

posés minéraux agissant par contact. En même temps que le tissu agit, il s'altère d'une manière continue et se décompose, sans pourtant se putréfier. Les analyses qui en ont été faites dans le cours des expériences prouvent que la proportion de carbone peut y diminuer de 54 jusqu'à 46 centièmes; celle de l'azote de 16 jusqu'à 4 centièmes; tandis que l'hydrogène s'accroît de 7,3 à 8 centièmes et l'oxygène de 23 à 39 centièmes. D'après ces résultats, on ne peut décider avec toute rigueur si le tissu opère par action de contact, en raison de sa structure organique, ou de sa constitution chimique; ou bien si le fait même de sa décomposition exerce quelque influence.

Enfin le concours de l'air, nécessaire au succès de ces expériences, introduit une complication nouvelle : car il permet le développement d'êtres miscroscopiques animaux et surtout végétaux. Ce développement n'a jamais pu être évité complétement; mais il semble plus nuisible que favorable à la formation du sucre. Dans les expériences les plus heureuses, la production des êtres organisés était la plus faible possible: ainsi, dans celle dont on a cité plus haut les résultats numériques, leur présence ne s'est manifestée que par un examen très-minutieux. Ces détails, que l'on a cherché à rendre aussi fidèles que possible, montrent combien sont complexes les phénomènes de fermentation, combien ils renferment d'éléments inconnus ou obscurs.

Quoi qu'il en soit, les résultats que l'on vient d'exposer se distinguent par leur caractère synthétique des fermentations connues jusqu'à ce jour. Au lieu de changer le sucre, la mannite et la glycérine en alcool, en acide lactique, en acide butyrique, tous composés plus simples et plus difficiles à décomposer, elles conduisent à transformer la mannite et la glycérine, corps assez stables, et qui touchent à ceux que nous savons produire, en une substance d'un ordre de complication plus élevé et d'une stabilité moindre, on veut dire en un sucre véritable, analogue aux sucres qui se forment sous l'influence de la vie, au sein des tissus des végétaux et des animaux.

§ 17.

Jetons maintenant un coup d'œil en arrière et tâchons de résumer en quelques mots les caractères essentiels des fermentations et les effets que l'on peut en attendre.

Dans toute fermentation nous avons distingué trois choses : le principe fermentescible, les produits fermentés et le ferment. Les deux premiers objets peuvent être définis avec précision, tandis que la nature des ferments demeure obscure et leur mode d'action controversé. Pour éclaircir ces points, nous avons examiné séparément les ferments solubles et les ferments insolubles.

Les ferments solubles sont les ferments typiques. On peut les isoler, les purifier à la manière des principes chimiques définis; ils ne possèdent aucune structure organisée. Tels sont la diastase qui transforme l'amidon, l'émulsine qui a la propriété de dédoubler la salicine, le ferment glucosique du sucre de canne, la pancréatine, si efficace pour décomposer les corps gras neutres, etc.

L'étude comparée des effets produits par ces ferments est particulièrement décisive; car elle comprend les cas les plus simples, ceux dans lesquels l'analyse du phénomène peut être poursuivie le plus profondément. Aussi est-elle définie au point de vue chimique avec beaucoup de précision. Cette étude prouve d'ailleurs que les ferments solubles, une fois produits, exercent leur action indépendamment de tout acte vital ultérieur; leur action ne présente de corrélation nécessaire à l'égard d'aucun phénomène physiologique. On insiste sur ces mots, pour ne laisser aucune équivoque sur la manière d'envisager l'action des ferments solubles. Ce qui augmente encore la netteté des résultats obtenus à l'aide de semblables ferments, c'est que ces résultats peuvent être reproduits par des procédés purement chimiques, et principalement avec le concours des acides étendus. Or il n'est point douteux que les derniers corps opèrent par action de contact.

Dès lors l'identité des effets obtenus sous l'influence des acides avec les effets obtenus sous l'influence des ferments solubles conduit à admettre l'analogie des causes. Dans l'ac-

tion de l'acide sulfurique étendu sur le sucre de canne, comme dans celle du ferment glucosique, on retrouve également un corps qui se modifie, des produits modifiés et un corps modificateur dont les éléments ne concourent point à former ces derniers produits. Toute la différence réside dans le corps modificateur. S'il est constitué par l'acide sulfurique ou par tout autre agent analogue, il est nettement défini et il demeure inaltéré; tandis que les ferments correspondants sont imparfaitement connus et s'altèrent pendant la durée de l'action qu'ils exercent. Mais ces différences ne sont point un obstacle aux opinions qui comparent le mode d'action des acides étendus à celui des ferments solubles. En effet, l'altération que le ferment soluble éprouve pendant la fermentation est indépendante de celle du sucre et semblable à la décomposition que l'eau oxygénée éprouve au contact de l'oxyde d'argent.

Pour pénétrer plus avant dans l'intelligence du phénomène, il faudrait préciser la cause en vertu de laquelle le ferment provoque l'altération du principe fermentescible. Il est probable qu'elle est due à quelque antagonisme d'affinités, comparable à celui par lequel nous avons expliqué l'action des acides étendus sur les sucres (p. 561). Mais la science n'est pas encore assez avancée pour dissiper cette obscurité. Quoi qu'il en soit, en appliquant au mode d'action des ferments solubles les explications par lesquelles on interprète le mode d'action pareil qu'exercent les agents chimiques, on procède suivant des analogies régulières, du connu à l'inconnu, conformément à la marche générale des sciences expérimentales.

Venons à la seconde catégorie, celle qui comprend les ferments insolubles. Ceux-là sont moins connus; car on n'a point encore découvert de méthode capable de les séparer des matières organisées auxquelles ils sont associés d'une manière nécessaire, en raison de leur origine. Ils offrent d'ailleurs un caractère nouveau et qui rend leur étude encore plus difficile : la plupart de ces ferments se multiplient, lorsqu'ils agissent dans un milieu convenable. Cette multiplication s'explique parce que les ferments qui en sont susceptibles sont renfermés au sein de certains êtres organisés; c'est une complication nouvelle qui réclame une analyse plus développée des phénomènes.

On peut cependant ramener ceux-ci d'une manière vraisemblable à la même interprétation que les premiers. Il suffit d'admettre que les êtres vivants qui les renferment ne sont pas les ferments véritables, mais qu'ils ont la propriété de les sécréter, au même titre que l'orge germée sécrète la diastase, les amandes sécrètent l'émulsine, la levûre de bière sécrète le ferment glucosique, le pancréas d'un animal sécrète la pancréatine, et l'estomac du même animal sécrète la pepsine, etc. Les ferments insolubles seraient dès lors, comme les ferments solubles, des principes particuliers, produits par l'action d'une plante ou d'un animal. Dans les cas relatifs aux ferments solubles, on voit clairement que l'être vivant n'est pas le ferment; mais c'est lui qui l'engendre. On admettra ici comme la plus vraisemblable une opinion pareille sur la nature des ferments insolubles. Il est d'ailleurs évident que chacun de ces ferments peut être formé de préférence, sinon même exclusivement, par tel ou tel végétal ou animal déterminé. Cet être organisé produit et multiplie le ferment qui lui correspond, au même titre et de la même manière qu'il produit et multiplie tous les autres principes immédiats chimiquement définis qui le constituent. De là le succès des expériences sur l'ensemencement des ferments, ou plutôt, des êtres organisés qui sécrètent les ferments véritables. Remarquons d'ailleurs qu'un même ferment peut être sécrété par plusieurs végétaux différents, au même titre que tout autre principe immédiat. Enfin rien ne s'oppose à priori à ce qu'un ferment soit formé par l'art et indépendamment de la vie, de la même manière que l'on prépare de toutes pièces les autres principes immédiats. C'est même par cette voie que l'on peut espérer démontrer complétement la réalité d'une telle interprétation.

Si une étude plus approfondie conduit à étendre la manière de voir que l'on propose ici et à l'appliquer avec certitude aux ferments insolubles, aussi bien qu'aux ferments solubles, toutes les fermentations se trouveront ramenées à une même conception générale, et elles pourront être définitivement assimilées aux actions de présence provoquées par le contact des acides et des agents chimiques proprement dits. C'est là un résultat tout à fait essentiel. En effet, dans toute fermentation, on doit tendre à reproduire les mêmes phénomènes par des

méthodes chimiques et à les interpréter par des considérations exclusivement mécaniques. Bannir la vie de toutes les explications relatives à la chimie organique, tel est le but de nos études. C'est ainsi seulement que nous réussirons à constituer une science complète et subsistant par elle-même, c'est-à-dire telle qu'elle doit être pour concourir efficacement à l'intelligence des métamorphoses physiologiques et à leur reproduction artificielle.

Il est d'autant plus important de chercher à atteindre ces résultats, que les fermentations ont été toujours envisagées comme des phénomènes intermédiaires entre les actions chimiques et les actions vitales. De l'aveu de tout le monde, elles représentent l'un des mécanismes fondamentaux auxquels on doit recourir dans l'interprétation des métamorphoses chimiques qui s'effectuent au sein des êtres organisés. Aussi paraît-il nécessaire de rendre la notion de ce mécanisme indépendante de la vie elle-même et de le concevoir d'une manière aussi abstraite que possible, en le déterminant d'une manière exclusive par ses caractères les plus généraux.

Dès aujourd'hui, et sans entrer dans des hypothèses prématurées, les fermentations peuvent être regardées comme constituant une méthode spéciale, propre à donner lieu à des transformations définies, comparables par leurs effets, aussi bien que par leur mécanisme, à celles qui se produisent dans les animaux et dans les végétaux. Les chimistes, en effet, sans avoir besoin de connaître clairement le caractère véritable des fermentations, peuvent mettre en jeu les forces qui les provoquent, les faire agir sur des corps définis et les diriger vers l'accomplissement de métamorphoses déterminées. C'est à peu près de la même manière qu'ils emploient les affinités ordinaires, dont la nature intime ne leur est guère mieux connue. La mise en œuvre des ferments ne s'en distingue que par la préexistence d'une forme ou d'une constitution particulière, extrêmement mobile et produite jusqu'ici en dehors de notre intervention.

Jusqu'à présent leurs effets ont été principalement analytiques; mais à l'occasion de ces effets, et au même titre que dans toutes les métamorphoses exposées dans cet ouvrage, vient se poser le problème synthétique. Ici, comme toujours,

les causes qui provoquent la décomposition d'un principe paraissent liées intimement avec celles qui président à sa formation. Si nous connaissions à fond le mode d'action des premières de ces causes, il serait probablement facile d'en renverser le jeu et d'opérer, par leur concours même, la synthèse du principe naturel. En effet, c'est ainsi que toute synthèse peut être accomplie, en renversant le jeu des forces révélées par l'analyse. La synthèse serait ici d'autant plus essentielle, qu'elle atteindrait son but par le jeu des mêmes forces, suivant les mêmes mécanismes qui se rencontrent dans les êtres vivants et à l'aide desquels s'effectuent toutes les métamorphoses de la matière qui les constitue.

CHAPITRE III.

ISOMÉRIE.

SECTION PREMIÈRE.

GÉNÉRALITÉS.

§ 1.

Un grand nombre de principes organiques distincts sont formés par l'union des mêmes éléments, combinés suivant les mêmes proportions pondérables. On désigne, en général, sous le nom de *corps isomères* ceux qui remplissent cette condition commune.

Leur existence et leurs propriétés jouent un rôle essentiel dans les métamorphoses chimiques, aussi bien dans celles que l'art sait produire que dans l'étude des phénomènes qui se passent au sein des êtres vivants. Il est surtout nécessaire d'en tenir compte et d'en vérifier le rôle, soit dans la poursuite des résultats, soit dans leur démonstration, toutes les fois qu'on aborde une question de synthèse. Rappelons, par exemple, comment la synthèse de l'alcool s'appuie principalement sur une distinction établie par l'expérience entre deux acides isomériques, savoir l'acide éthylénosulfurique (iséthionique) et l'acide éthylsulfurique. Au contraire, le changement du gaz des marais en alcool méthylique a été pendant longtemps entravé par la prétendue distinction isomérique que l'on avait supposée exister entre le gaz des marais chloré et l'éther méthylchlorhydrique.

On va exposer ici les faits les plus généraux relatifs à l'étude de l'isomérie, en observant scrupuleusement leurs caractères et leur physionomie véritable.

§ 2.

Les corps formés par les mêmes éléments unis dans les mêmes rapports pondéraux se groupent suivant un certain nombre de catégories très-distinctes les unes des autres.

1°. Dans une première catégorie se rangent les composés qui n'ont d'autre caractère commun que l'identité des rapports pondéraux qui président à leur composition. Leurs formules sont tantôt les mêmes, tantôt exprimées par des nombres multiples les uns des autres. Mais leur ressemblance semble due au hasard des arrangements numériques; elle n'indique nullement l'existence de quelque relation véritable entre leurs métamorphoses ou leurs propriétés. On assemblera les substances comprises dans cette catégorie sous le titre des *compositions équivalentes*, dénomination qui pourrait être étendue à tous les corps isomères, mais que l'on préfère restreindre dans les limites ci-dessus définies.

Dans les autres cas, au contraire, il existe des relations certaines entre les fonctions et les réactions des divers composés formés par les mêmes éléments unis suivant les mêmes rapports.

2°. On rencontre d'abord les composés isomères qui résultent chacun de l'union de deux ou de plusieurs autres corps distincts et généralement doués d'une composition différente. Par le fait de la combinaison de ces deux corps, il s'établit une sorte de compensation, l'un des générateurs du corps isomère possédant en plus ce que l'autre possède en moins, relativement aux générateurs correspondants de l'autre corps isomère. Cette relation générale constitue la *métamérie;* elle a été confondue par beaucoup de chimistes avec l'isomérie parfaite. On réunira sous le même titre les corps qui résultent de l'union des mêmes générateurs associés dans des conditions différentes : ces composés établissent le passage entre la métamérie et l'isomérie proprement dite.

3°. La *polymérie* comprend un troisième groupe de substances; elle consiste spécialement dans l'existence de deux composés définis, tels que l'un résulte de la métamorphose de l'autre, en demeurant formé des mêmes éléments dans les mêmes proportions; mais l'équivalent du produit transformé

est un multiple de celui de son générateur, parce que plusieurs équivalents de ce dernier se sont condensés en un seul dans la formation du principe polymère.

Tantôt le corps polymère peut reprendre son état primitif sous des influences convenablement choisies; tout au moins fournit-il les mêmes dérivés dans toutes ses réactions. Tantôt, au contraire, le corps polymère possède des affinités propres, se combine suivant des rapports individuels et ne revient plus, en général, au type simple du principe qui lui a donné naissance; sa complication acquise se conserve dans les combinaisons qu'il peut former.

4°. La transformation d'un composé organique déterminé dans un composé isomérique n'est pas toujours accompagnée par un phénomène de condensation moléculaire. Souvent il arrive que le principe nouveau possède la même formule et le même équivalent que le corps primitif; mais il s'en distingue par ses propriétés physiques et chimiques et surtout par son aptitude à entrer dans certaines combinaisons, puis à en sortir, sans reprendre un état identique avec son isomère. Tel est le cas précis désigné dans cet ouvrage sous le nom d'*isomérie proprement dite* ou *isomérie parfaite*. C'est l'un des phénomènes les plus curieux, au point de vue physique et chimique; c'est aussi l'un des plus importants dans l'étude des êtres vivants. En effet, ces derniers renferment un grand nombre de principes isomères, représentés par une même composition, par une même formule, par une même fonction chimique : tels sont les essences hydrocarbonées, les sucres et probablement aussi les principes azotés de nature animale. Tous ces corps ne se distinguent que par certaines réactions chimiques délicates et par certaines propriétés physiques, dont la diversité pourrait échapper aisément à une étude peu attentive. On comprendra tous ces principes dans la classe qui répond à l'isomérie parfaite, bien que la plupart n'aient pas encore été produits par l'art et que l'on réussisse seulement dans un petit nombre de cas à les transformer les uns dans les autres.

Parmi les caractères auxquels on a recours pour établir des différences entre les corps isomères de cette catégorie, l'un des plus essentiels se tire du pouvoir rotatoire. L'intérêt de

ce caractère est tel, et les considérations auxquelles il donne naissance forment un ensemble si bien défini, que l'on croit utile de les exposer avec des détails tout particuliers.

5°. En poursuivant l'étude des composés isomériques, on est conduit à parler de certains états des corps, situés à la limite des modifications chimiques et permanentes et des modifications physiques et transitoires. Ces états seront examinés séparément sous le nom d'*isomérie physique*. Ils sont très-curieux et très-importants par les indices qu'ils fournissent sur le jeu des forces moléculaires et sur les transformations qui résultent du conflit de ces forces avec la chaleur, la dissolution, la cristallisation, etc.

En résumé, le présent Chapitre comprend les Sections suivantes :

SECTION II. — Compositions équivalentes.

SECTION III. — Métamérie.

SECTION IV. — Polymérie.

SECTION V. — Isomérie proprement dite.

SECTION VI. — Du pouvoir rotatoire envisagé au point de vue de l'isomérie.

SECTION VII. — Isomérie physique.

SECTION II.

COMPOSITIONS ÉQUIVALENTES.

1. Les éléments des composés organiques, c'est-à-dire le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, sont unis suivant une variété presque infinie de rapports distincts, coordonnés d'après certaines séries fondamentales. Dans la composition des termes de ces séries, il se rencontre un certain nombre de relations identiques, soit que les équivalents des composés qu'elles représentent répondent à des nombres multiples les uns des autres, soit que ces équivalents se trouvent être exactement les mêmes.

Quelques exemples suffiront pour préciser les idées.

2. Une même composition centésimale, celle qui répond à des substances renfermant équivalents égaux de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, nCHO, peut représenter :

1°. L'acide acétique, $C^4H^4O^4$;

2°. L'éther méthylformique :

$$C^4H^4O^4 = C^2H^4O^2 + C^2H^2O^4 - H^2O^2;$$

3°. L'acide éthylcarbonique :

$$C^6H^6O^6 = C^4H^6O^2 + C^2O^4, H^2O^2 - H^2O^2;$$

4°. L'éther méthylcarbonique :

$$C^6H^6O^6 = 2\,C^2H^4O^2 + C^2O^4, H^2O^2 - 2\,H^2O^2;$$

5°. L'acide lactique, $C^6H^6O^6$;

6°. La glucose, $C^{12}H^{12}O^{12}$.

3. Telle est aussi la relation entre l'acide formique, $C^2H^2O^4$, et l'acide oxyglycollique, $C^4H^4O^8$;

Entre le lactide, $C^6H^4O^4$, l'acide acrylique, $C^6H^4O^4$, et l'acide éthylfumarique :

$$C^{12}H^8O^8 = C^8H^4O^8 + C^4H^6O^2 - H^2O^2.$$

4. Ainsi encore, à la composition nC^2H^2O répondent,

1°. L'aldéhyde, $C^4H^4O^2$;

2°. L'acide butyrique, $C^8H^8O^4$;

3°. L'éther acétique :

$$C^8H^8O^4 = C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2;$$

4°. L'acide amylcarbonique :

$$C^{12}H^{12}O^6 = C^{10}H^{12}O^2 + C^2O^4, H^2O^2 - H^2O^2;$$

5°. L'acide leucique, $C^{12}H^{12}O^6$;

6°. La monovalérine :

$$C^{16}H^{16}O^8 = C^6H^8O^6 + C^{10}H^{10}O^4 - H^2O^2.$$

On trouve ici un exemple particulier compris dans une relation plus étendue. En effet, tout monoglycéride primaire, dérivé d'un acide $C^{4n+2}H^{4n+2}O^4$, répond à la formule $C^{4n+8}H^{4n+8}O^8$, et offre, par conséquent, une composition équivalente :

Avec l'acide $C^{2n+4}H^{2n+4}O^4$ et avec l'acide $C^{3n+6}H^{3n+6}O^6$;

Avec les éthers métamères qui répondent à la même formule que ces deux acides ;

Avec l'aldéhyde, $C^{n+2}H^{n+2}O^2$, dans le cas où n est pair, etc.

5. On peut également citer certains composés représentés par une même formule, mais dont la coïncidence accidentelle résulte du développement de séries entièrement distinctes :

tels sont, par exemple, l'acétone, l'aldéhyde propylique, l'éther propylglycolique et l'alcool allylique, tous quatre représentés par la formule $C^6 H^6 O^2$.

Il serait facile de multiplier ces exemples, surtout si l'on faisait entrer en compte les composés formés de quatre éléments.

6. En général, tous les cas d'isomérie pourraient être regardés comme des subdivisions de celui des compositions équivalentes. Mais on a dit plus haut que l'on désignerait spécialement sous ce nom les cas dans lesquels il n'existe aucune relation nécessaire de fonction ou de métamorphose entre les divers corps représentés par la même composition. Dans ces conditions, l'équivalent des uns peut être représenté par un nombre double, triple, quadruple de l'équivalent des autres. Les uns peuvent être des acides, les autres des aldéhydes, des alcools, des éthers, des composés complexes, etc.

Entre leurs propriétés physiques, il n'existe pas plus de rapports nécessaires qu'entre leurs fonctions chimiques : la densité de l'aldéhyde et celle de l'acide butyrique, ou celle de l'éther acétique, par exemple, ne sont liées par aucune relation à priori, non plus que leurs coefficients de dilatation, leurs points d'ébullition, leurs chaleurs spécifiques, leurs indices de réfraction, etc. Enfin tous ces corps, malgré l'identité de leur composition, tirent d'ordinaire leur origine de sources très-différentes et se comportent d'une façon tout à fait distincte dans les réactions.

Ces faits concourent à prouver que la synthèse d'un corps ne saurait être déduite, en général, de la simple connaissance de sa composition, ni même de celle de sa formule, mais qu'il est nécessaire de tenir compte de ses dédoublements, de ses réactions et de ses autres propriétés.

SECTION III.

MÉTAMÉRIE.

§ 1.

Deux composés isomères représentés par la même formule, mais doués de propriétés distinctes, peuvent résulter de l'as-

sociation de générateurs différents : c'est ce qui constitue la métamérie.

Tels sont, par exemple, d'une part, l'éther formique :

$$C^6 H^6 O^4 = C^4 H^6 O^2 + C^2 H^2 O^4 - H^2 O^2,$$

formé par l'union de l'alcool et de l'acide formique et *apte à* régénérer l'alcool et l'acide formique; et, d'autre part, l'*éther* méthylacétique :

$$C^6 H^6 O^4 = C^2 H^4 O^2 + C^4 H^4 O^4 - H^2 O^2,$$

formé par l'union de l'alcool méthylique et de l'acide acétique, et apte à régénérer l'alcool méthylique et l'acide acétique.

Les corps métamères ont par définition la même formule et par conséquent le même équivalent; ce qui entraîne en général l'identité de la condensation de leur vapeur. Quant à leurs autres propriétés physiques et chimiques, elles peuvent être, tantôt analogues ou même identiques, tantôt plus ou moins dissemblables. Dans un certain nombre de cas, dans celui des éthers en particulier, les composés métamères se ressemblent extrêmement au point de vue physique : ils possèdent à peu près la même densité à l'état liquide, le même coefficient de dilatation, le même point d'ébullition, la même chaleur spécifique, la même chaleur latente de vaporisation, le même indice de réfraction, etc. Au point de vue chimique, ils jouissent de la même fonction et des mêmes allures générales, à l'exception des réactions qui dépendent de la diversité de leurs générateurs. La ressemblance entre les composés métamères est ici la plus grande possible. Dans d'autres circonstances, les différences sont plus considérables : les propriétés physiques se distinguent aisément; la fonction chimique change; les seuls caractères qui demeurent constants sont ceux qui résultent de la définition.

Pour préciser ces idées, on va énumérer les principales catégories dans lesquelles se rangent les composés métamériques. Ce sont les suivantes :

1°. Métamérie produite en vertu de la combinaison de com-

posés qui se correspondent deux à deux par leur formule et par leur fonction chimique;

2°. Métamérie produite par la combinaison de principes isomères avec un même corps.

Ces deux catégories sont les seules qui appartiennent complétement à la métamérie. Mais on ne saurait séparer leur étude de celle des deux suivantes, dont la dernière se confond presque avec l'isomérie parfaite.

3°. Métamérie produite par la combinaison des mêmes générateurs, unis dans un ordre différent;

4°. Métamérie produite par la combinaison des mêmes générateurs, unis dans le même ordre, mais par des procédés différents, et avec un degré d'intimité inégal.

§ 2.

COMBINAISONS DE PRINCIPES QUI SE CORRESPONDENT DEUX A DEUX.

Le cas le plus général et le mieux caractérisé résulte de l'union deux à deux des corps empruntés à des séries parallèles et jouissant d'une même fonction chimique, avec ou sans élimination d'éléments identiques dans tous les cas.

Nous indiquerons successivement :

1°. Les corps métamères produits par l'union d'un alcool et d'un acide à équivalents égaux, c'est-à-dire dérivés de deux générateurs;

2°. Les corps métamères produits par l'union de deux alcools avec un même acide, c'est-à-dire dérivés de trois générateurs;

3°. Les corps métamères produits par l'union des alcools et des acides, mais tels, que le nombre des générateurs n'est pas le même dans les corps que l'on compare;

4°. Les corps métamères produits par l'union d'un alcool avec un aldéhyde, avec un carbure, avec l'ammoniaque, etc.;

5°. Les corps métamères qui dérivent de générateurs autres que les alcools, mais se correspondant toujours par leur fonction chimique;

6°. Les corps métamères dont les générateurs ne se correspondent point par leur fonction.

I. *Éthers composés dérivés de deux générateurs.*

1. Tels sont les éthers formés par l'union d'un acide $C^{2n}H^{2n}O^4$ avec un alcool $C^{2m}H^{2m+2}O^2$, par exemple les éthers suivants, qui répondent à la formule commune $C^{12}H^{12}O^4$:

L'éther méthylvalérique......	$C^2H^4O^2 + C^{10}H^{10}O^4 - H^2O^2$
L'éther éthylbutyrique.......	$C^4H^6O^2 + C^8H^8O^4 - H^2O^2$
L'éther propylpropionique....	$C^6H^8O^2 + C^6H^6O^4 - H^2O^2$
L'éther butylacétique........	$C^8H^{10}O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2$
L'éther amylformique........	$C^{10}H^{12}O^2 + C^2H^2O^4 - H^2O^2$

Non-seulement leurs formules et leur densité de vapeur sont identiques, mais leurs points d'ébullition sont tous situés au voisinage de 115 degrés; leurs densités à l'état liquide et généralement leurs propriétés physiques sont à peu près identiques.

Ce qui les distingue, c'est qu'ils sont formés au moyen d'acides et d'alcools différents; c'est qu'ils se décomposent en ces mêmes acides et alcools sous l'influence des agents d'hydratation; c'est enfin que dans leurs métamorphoses on retombe constamment sur les acides et sur les alcools générateurs, ou tout au moins sur les produits de leur décomposition.

Les générateurs des éthers précédents, acide et alcool, dérivent d'une même série générale et se rattachent tous deux aux carbures $C^{2n}H^{2n}$; mais cette relation n'a rien de nécessaire.

2. En effet, l'on obtient également des éthers métamères, en unissant les acides compris dans une autre formule générale, par exemple dans la formule $C^{2n}H^{2n-2}O^4$, avec les alcools $C^{2m}H^{2m+2}O^2$, et, plus généralement, les acides $C^{2n}H^{2p}O^4$, avec les alcools $C^{2m}H^{2q}O^2$. Dans ce cas, plus étendu que le premier, la compensation s'établit de la même manière, l'acide étant diminué et l'alcool augmenté corrélativement d'un même nombre d'équivalents de carbone et d'hydrogène.

3. Ce genre de métamérie s'étend plus loin encore; car les nombres d'équivalents de carbone et d'hydrogène qui font la différence des générateurs, pris deux à deux, peuvent cesser d'être égaux. Tels sont notamment les éthers formés par la combinaison des acides $C^{2n}H^{2n-8}O^4$ avec les alcools $C^{2m}H^{2m+2}O^2$,

comparés aux éthers formés par les acides $C^{2n}H^{2n}O^4$ et les alcools $C^{2m}H^{2m-6}O^2$:

Ether éthylbenzoïque ... $C^4H^6O^2 + C^{14}H^6O^4 - H^2O^2$
Ether benzylacétique.... $C^{14}H^8O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2$

Tous ces cas sont compris dans la formule générale suivante, dans laquelle il suffit de donner aux nombres x et y toutes les valeurs connues par expérience :

$$\underbrace{(C^{2m}H^{2q+2}O^2 \pm C^{2x}H^{2y})}_{\text{Alcool}} + \underbrace{(C^{2n}H^{2p}O^4 \mp C^{2x}H^{2y})}_{\text{Acide}} - H^2O^2.$$

4. Jusqu'ici l'on n'a considéré que les éthers dérivés des acides à 4 équivalents d'oxygène et des alcools à 2 équivalents d'oxygène, unis à proportion égale; mais c'est là un cas particulier compris dans des relations beaucoup plus étendues.

En effet, il est facile de concevoir et l'on connaît en effet :

1°. Des éthers métamères formés par l'union des alcools à 2 équivalents d'oxygène avec les acides à 6, 8, 10, 12, etc., équivalents d'oxygène;

2°. Des éthers métamères formés par l'union des alcools à 4 équivalents d'oxygène avec les acides à 4, 6, 8, etc., équivalents d'oxygène;

3°. Des éthers métamères formés par l'union des alcools à 6 équivalents d'oxygène, avec les acides à 4, 6, 8, etc., équivalents d'oxygène, etc.

4°. Dans les exemples précédents on compare des corps métamères dérivés d'alcools qui renferment tous la même proportion d'oxygène, c'est-à-dire que sur les trois éléments, carbone, hydrogène, oxygène, qui sont renfermés dans les deux générateurs des éthers, on fait varier seulement les deux premiers. Mais on peut faire varier aussi l'oxygène, par exemple, comparer les éthers d'un alcool qui renferme 2 équivalents d'oxygène, avec ceux d'un alcool qui en renferme 4. Dans ce cas l'acide combiné au premier alcool devra de son côté contenir 2 équivalents d'oxygène de plus que l'acide combiné au second.

La formule générale qui exprime ce nouveau cas est la suivante :

$$\underbrace{(C^{2m}H^{2q}O^{2r} \pm C^{2x}H^{2y}O^{2z})}_{\text{Alcool}} + \underbrace{(C^{2n}H^{2p}O^{2s} \mp C^{2x}H^{2y}O^{2z})}_{\text{Acide}} - H^2O^2.$$

Tous les corps métamères qu'elle comprend résultent de l'union de deux générateurs seulement.

II. *Éthers composés dérivés de trois générateurs.*

Une variété plus grande encore résulte de l'union de trois générateurs ou d'un plus grand nombre, avec élimination d'un composé toujours identique, tel que l'eau. C'est ce qui arrive, lors de l'union d'un acide bibasique ou tribasique avec deux alcools différents.

Ici la compensation des formules peut s'établir de plusieurs manières nouvelles. Citons les éthers compris dans la formule $C^{20}H^{18}O^{8}$; on peut les grouper dans quatre séries principales:

1°. L'acide demeurant le même, il suffit que la somme des deux alcools qui lui sont unis reste constante, chacun d'eux pouvant varier :

Ether méthylamylsuccinique :

$$C^8H^6O^8 + C^2H^4O^2 + C^{10}H^{12}O^2 - 2H^2O^2;$$

Ether éthylbutylsuccinique :

$$C^8H^6O^8 + C^4H^6O^2 + C^8H^{10}O^2 - 2H^2O^2;$$

Ether dipropylsuccinique :

$$C^8H^6O^8 + C^6H^8O^2 + C^6H^8O^2 - 2H^2O^2.$$

2°. A un acide on peut substituer ses homologues, et dans chaque cas on peut faire varier encore les deux alcools dont la somme doit demeurer constante :

Ether méthylœnanthyloxalique :

$$C^4H^2O^8 + C^2H^4O^2 + C^{14}H^{16}O^2 - 2H^2O^2;$$

Ether éthylcaproyloxalique :

$$C^4H^2O^8 + C^4H^6O^2 + C^{12}H^{14}O^2 - 2H^2O^2;$$

Ether propylamyloxalique :

$$C^4H^2O^8 + C^6H^8O^2 + C^{10}H^{12}O^2 - 2H^2O^2;$$

Ether dibutyloxalique :

$$C^4H^2O^8 + C^8H^{10}O^2 + C^8H^{10}O^2 - 2H^2O^2;$$

et les éthers métamères des acides malonique, $C^6H^4O^8$, pyro-

tartrique, $C^{10}H^{8}O^{8}$, adipique, $C^{12}H^{10}O^{8}$, pimélique, $C^{14}H^{12}O^{8}$, subérique, $C^{16}H^{14}O^{8}$.

3°. On peut faire concourir un alcool moins hydrogéné et un acide plus hydrogéné :

Ether allylbutylglycérique :

$$C^{6}H^{8}O^{8}+C^{6}H^{6}O^{2}+C^{8}H^{10}O^{2}-2H^{2}O^{2};$$

4°. Ou bien un alcool plus oxygéné et un acide moins oxygéné :

Ether glycolamylpyruvique :

$$C^{6}H^{4}O^{6}+C^{4}H^{6}O^{4}+C^{10}H^{12}O^{2}-2H^{2}O^{2};$$

Ether glycéréthylangélique :

$$C^{10}H^{8}O^{4}+C^{6}H^{8}O^{6}+C^{4}H^{6}O^{2}-2H^{2}O^{2}.$$

Un acide tribasique donnerait naissance à des métamères plus nombreux encore.

III. *Éthers composés dérivés d'un nombre inégal de générateurs.*

Dans les cas précédents les corps métamères répondent en général à la même fonction chimique; ce qui est dû à cette circonstance qu'ils dérivent de corps doués deux à deux de la même fonction, combinés en même nombre et avec séparation d'une même proportion d'eau. Mais il est aisé de voir que ces restrictions n'ont rien de nécessaire, même sans sortir du cadre des éthers formés par l'union d'un alcool renfermant 2 équivalents d'oxygène avec un acide bibasique. En effet, au lieu de combiner avec un tel acide deux alcools différents, avec séparation de 4 équivalents d'eau, on peut lui unir un seul alcool, avec séparation de 2 équivalents d'eau seulement.

Ainsi, par exemple, 1 équivalent d'alcool ordinaire uni à un acide, avec séparation de 2 équivalents d'eau, produit évidemment un composé métamère avec celui qui résulte de l'union du même acide avec 2 équivalents d'alcool méthylique, 4 équivalents d'eau étant séparés :

Ether diméthyloxalique ...	$C^{4}H^{2}O^{8}+2C^{2}H^{4}O^{2}-2H^{2}O^{2}$
Acide éthyloxalique	$C^{4}H^{2}O^{8}+C^{4}H^{6}O^{2}-H^{2}O^{2}$

Mais dans cette circonstance, la fonction chimique des deux métamères n'est point la même. Car, dans un cas, l'aptitude de l'acide à entrer en combinaison est épuisée et l'éther résultant est neutre; tandis que, dans l'autre cas, l'acide a perdu seulement la moitié de sa capacité de saturation, l'éther résultant est acide.

Des relations analogues existent entre les éthers des alcools diatomiques et triatomiques, comparés soit entre eux, soit avec ceux des alcools monoatomiques. Mais il paraît inutile de développer davantage ce nouveau genre de métamérie dans lequel les termes générateurs des métamères ne se répondent plus deux à deux : ses effets extrêmes finissent par se confondre avec ceux des compositions équivalentes.

IV. *Éthers dérivés des alcools, des aldéhydes, des carbures, de l'ammoniaque, etc.*

1°. Au lieu d'unir un acide et un alcool, de façon à produire un éther composé, on peut combiner deux alcools l'un avec l'autre, et par leur combinaison engendrer toute une série nouvelle de composés métamères.

Les plus simples de ces composés sont ceux qui résultent de l'union de deux alcools homologues; ils se ressemblent plus encore, s'il est possible, que les éthers dérivés des acides. Ils sont d'autant plus difficiles à distinguer les uns des autres par des réactions chimiques, qu'il est moins aisé de dissocier les alcools réunis dans leur formation.

On citera seulement :

L'éther méthylamylique.. $C^2H^4O^2 + C^{10}H^{12}O^2 - H^2O^2$
L'éther méthylbutylique.. $C^4H^6O^2 + C^8H^{10}O^2 - H^2O^2$

métamères avec l'éther propylique, C^6H^7O, ou

$$C^{12}H^{14}O^2 = C^6H^8O^2 + C^6H^8O^2 - H^2O^2,$$

et même avec l'alcool caproylique,

$$C^{12}H^{14}O^2,$$

mais la fonction de ce dernier corps est fort différente.

On pourrait également énumérer ici les éthers mixtes formés

par l'union de deux alcools qui ne sont pas homologues, ceux qui résultent de l'union de deux alcools renfermant des proportions d'oxygène inégales, ceux qui dérivent d'un alcool diatomique ou triatomique, etc. Tout ce développement repose sur des considérations semblables à celles qui concernent les éthers composés proprement dits.

2°. Les combinaisons d'un aldéhyde avec les alcools, comparées avec les combinaisons éthérées analogues d'un autre aldéhyde, donnent lieu à des cas de métamérie pareils à ceux des éthers composés et des éthers mixtes.

3°. Il en est de même des carbures mixtes, lesquels peuvent être regardés comme les combinaisons des carbures d'hydrogène simples avec les alcools (1).

On citera seulement les suivants :

Méthylvalérène........	$C^{12}H^{14} = C^{10}H^{12} + C^2H^4O^2 - H^2O^2$
Éthylbutyrène	$C^8H^{10} + C^4H^6O^2 - H^2O^2$
Propyle ou propylpropionène...	$C^6H^8 + C^6H^8O^2 - H^2O^2$
Butylacétène	$C^4H^6 + C^8H^{10}O^2 - H^2O^2$
Amylformène	$C^2H^4 + C^{10}H^{12}O^2 - H^2O^2$

tous corps métamères avec le caproène, $C^{12}H^{14}$, mais dont les dédoublements sont probablement différents.

Les carbures allyliques mixtes offriront des cas de métamérie non moins remarquables ; car l'allylformène,

$$C^8H^8 = C^2H^4 + C^6H^6O^2 - H^2O^2,$$

présente la même composition et la même formule que le butylène. Si le premier corps est gazeux, comme la chose est probable, ce sera le premier cas connu de métamérie parmi les gaz.

De même, l'allylacétène...	$C^{10}H^{10} = C^4H^6 + C^6H^6O^2 - H^2O^2$
et l'éthylpropylène.......	$C^{10}H^{10} = C^6H^6 + C^4H^6O^2 - H^2O^2$

seront métamères avec l'amylène, $C^{10}H^{10}$.

4°. Un cas de métamérie infiniment plus étendu que le précédent, au point de vue de ses applications, nous est offert par les combinaisons alcalines des alcools avec l'ammoniaque. En

(1) Voir t. I, p. 241.

effet, ces combinaisons peuvent renfermer jusqu'à quatre alcools différents. Pourvu que la somme des équivalents de ces alcools demeure constante, les produits seront métamériques. Deux cas devront être distingués : si les alcalis dérivent du même nombre d'équivalents d'alcools, la fonction de ces alcalis résultants sera la même. Mais il en sera autrement, si les alcalis dérivent d'un nombre inégal. Ainsi, par exemple :

La propylammine. $C^6H^9Az = AzH^3 + C^6H^8O^2 - H^2O^2$
La méthyléthylammine... $= AzH^3 + C^4H^6O^2 + C^2H^4O^2 - 2H^2O^2$
Et la triméthylammine... $= AzH^3 + 3C^2H^4O^2 - 3H^2O^2$

sont métamères. Mais la propylammine dérive d'un seul équivalent d'alcool ; c'est donc une base de la première espèce, capable de s'unir à trois nouveaux équivalents d'alcools. La méthyléthylammine dérive de 2 équivalents d'alcool : c'est une base de la deuxième espèce, capable de s'unir à deux nouveaux équivalents. Enfin la triméthylammine dérive de 3 équivalents d'alcool : c'est une base de la troisième espèce, apte à se combiner seulement avec un équivalent d'alcool monoatomique.

Ces exemples de métamérie pourraient être multipliés presque à l'infini ; car ils se retrouvent à chaque pas dans l'étude des dérivés des alcools. Sans vouloir les énumérer tous, on croit cependant utile de citer encore quelques-uns de ceux qui concernent les éthers chlorurés et nitrés.

5°. En effet, ces éthers peuvent offrir des phénomènes de métamérie très-intéressants, selon que la substitution, qui les a engendrés, a porté sur les éléments de l'acide, sur ceux de l'alcool ou sur tous les deux simultanément.

Ainsi on conçoit l'existence de trois éthers benzoïques bichlorés, $C^{18}H^8Cl^2O^4$: l'un sera décomposable par les alcalis en acide benzoïque bichloré et en alcool :

$$C^{18}H^8Cl^2O^4 + 2HO = C^{14}H^4Cl^2O^4 + C^4H^6O^2 ;$$

le second sera décomposable en acide benzoïque, en acide acétique et en acide chlorhydrique, correspondants à l'alcool bichloré :

$$C^{18}H^8Cl^2O^4 + 4HO = C^{14}H^6O^4 + (C^4H^4O^4 + 2HCl).$$

Le dernier enfin sera apte à régénérer l'acide benzoïque monochloré, $C^{14}H^{5}ClO^{4}$, et les produits de décomposition qui correspondraient à l'alcool monochloré.

Citons également, comme analogue à la précédente, la métamérie du chlorhydrate de cinchonine bromée avec le bromhydrate de cinchonine chlorée.

V. *Métamères dérivés de générateurs doués d'une même fonction, mais différents des alcools.*

Les principes qui ne sont point des alcools peuvent également en s'unissant entre eux engendrer des composés métamériques les uns avec les autres ; les diverses catégories de ces composés sont comparables à celles des dérivés alcooliques.

1°. Tel est le cas des phénols, dont les dérivés ne sont à quelques égards autre chose qu'une nouvelle variété des éthers. Tels sont aussi les acétones mixtes, comparables aux éthers mixtes sous le point de vue des relations de métamérie.

2°. Les combinaisons des aldéhydes avec les acides donnent lieu à des remarques analogues. On citera, par exemple, l'acide cinnamique, formé par l'union de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide acétique :

$$C^{18}H^{8}O^{4} = C^{14}H^{6}O^{2} + C^{4}H^{4}O^{4} - H^{2}O^{2},$$

et l'acide isomère qui résulte de l'union de l'aldéhyde éthylique et de l'acide benzoïque :

$$C^{18}H^{8}O^{4} = C^{4}H^{4}O^{2} + C^{14}H^{6}O^{4} - H^{2}O^{2}.$$

Ce cas est remarquable, parce que la théorie des radicaux symboliques, telle qu'elle est développée aujourd'hui, ne l'explique pas. Dans les deux cas elle fait concourir à la réaction les mêmes radicaux, acétyle et benzoïle, et elle exprime le composé résultant par une même formule prétendue rationnelle ; ce qui efface complétement la différence réelle et nécessaire qui existe entre les deux systèmes de générateurs.

3°. Enfin les composés formés par l'union des acides à 4, 6, 8, etc., équivalents d'oxygène, les uns avec les autres, fournissent à leur tour un grand nombre de cas analogues de métamérie, mais dont l'exposition ne donnerait lieu à aucune remarque particulière.

VI. *Métamères dont les générateurs ne sont pas doués de fonctions correspondantes.*

Pour compléter cette énumération des corps métamères produits par l'union de principes correspondants, on pourrait y comprendre de nombreux exemples dans lesquels la fonction chimique des principes qui se correspondent n'est pas exactement la même. Ainsi, par exemple, un corps dérivé d'un alcool uni avec un acide peut être métamère avec un corps dérivé d'un aldéhyde uni avec un autre acide :

Acide éthylcarbonique....... $C^6H^6O^6 = C^4H^5O, HO, C^2O^4$
Acide lactique............ $C^6H^6O^6 = C^4H^4O^2, C^2H^2O^4$

Taurine........... $C^4H^7AzS^2O^6 = C^4H^6S^2O^8 + AzH^3 - H^2O^2$
Aldéhyde et bisulfite $C^4H^7AzS^2O^6 = C^4H^4O^2, AzH^3, S^2O^4$

Une métamérie du même genre existe entre les dérivés des alcools diatomiques et ceux des aldéhydes qui en diffèrent par les éléments de l'eau :

Glycol diacétique :

$$C^{12}H^{10}O^8 = C^4H^6O^4 + 2C^4H^4O^4 - 2H^2O^2.$$

Aldéhyde diacétique :

$$C^{12}H^{10}O^8 = C^4H^4O^2 + 2C^4H^4O^4 - H^2O^2.$$

Glycol épibromhydrique (1) :

$$C^4H^3Br = C^4H^6O^4 + HBr - 2H^2O^2.$$

Aldéhyde monobromhydrique :

$$C^4H^3Br = C^4H^4O^2 + HBr - H^2O^2.$$

De même les dérivés d'un alcool triatomique, ceux d'un aldéhyde et ceux d'un acide :

Épichlorhydrine........ $C^6H^5ClO^2 = C^6H^8O^6 + HCl - 2H^2O^2$
Acroléine chlorhydrique. $C^6H^5ClO^2 = C^6H^4O^2 + HCl$
Chlorure propionique... $C^6H^5ClO^2 = C^6H^6O^4 + HCl - H^2O^2$

(1) Synonyme : éthylène monobromé.

auxquels il faut joindre encore :

L'éther propylglycolique chloré.. $C^6H^6ClO^2 = C^6H^6O^2 + Cl - H$
L'acétone chloré.............. $C^6H^5ClO^2 = C^6H^6O^2 + Cl - H$

C'est à un phénomène de cet ordre que semble due la métamorphose spontanée qui change l'hydrobenzamide dans un alcali particulier. Le premier corps dérive de l'aldéhyde benzoïque, et le second se rattache peut-être à l'alcool diatomique correspondant :

Hydrobenzamide. $C^{42}H^{18}Az^2 = 3C^{14}H^6O^2 + 2AzH^3 - 3H^2O^2$
Amarine........ $C^{42}H^{18}Az^2 = 3C^{14}H^8O^4 + 2AzH^3 - 6H^2O^2$ (?)

Disons encore comment un éther complexe, dérivé de l'acide chlorhydrique, peut être métamère avec un éther chloruré :

Chlorure méthylcarbonique :

$$C^4H^3ClO^4 = C^2H^4O^2 + C^2O^4, H^2O^2 + HCl - 2H^2O^2.$$

Éther méthylformique chloré :

$$C^4H^3ClO^4 = C^2H^4O^2 + C^2H^2O^4 - H^2O^2 + Cl - H.$$

Et surtout comment un éther neutre est métamère avec un acide :

Éther acétique........ $C^8H^8O^4 = C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2$
Acide butyrique...... $C^8H^8O^4$

Dans tous ces exemples, la seule relation qui existe entre les composés métamères est celle de leurs formules, tandis que leurs propriétés physiques, leurs fonctions et leurs dédoublements sont indépendants les uns des autres. Mais il est inutile de s'étendre davantage sur ces métamères, dont il serait facile de multiplier les exemples. En réalité, ils peuvent être regardés comme l'une des conséquences des compositions équivalentes.

VII.

Pour mettre dans tout leur jour les relations déduites des développements qui précèdent, on croit utile de donner ici le tableau complet des métamères connus, ou faciles à former, du lactamide : c'est l'un des cas les plus simples que l'on puisse envisager.

(A) 1. Lactamide :

$$C^6H^7AzO^4,$$

dérivé de l'acide lactique :

$$C^6H^6O^6 + AzH^3 - H^2O^2.$$

(B) Amides des acides métamères, tels que.

2. L'acide méthylglycollique :

$$C^6H^6O^6 = C^4H^4O^6 + C^2H^4O^2 - H^2O^2.$$

3. L'acide éthylcarbonique :

$$C^6H^6O^6 = C^2O^4, H^2O^2 + C^4H^6O^2 - H^2O^2.$$

(C) Méthylamides des acides homologues :

$$C^4H^4O^6 + C^2H^5Az + H^2O^2,$$

c'est-à-dire de :

4. L'acide glycollique : $C^4H^4O^6$.

5. L'acide méthylcarbonique :

$$C^4H^4O^6 = C^2O^4, H^2O^2 + C^2H^4O^2 - H^2O^2.$$

(D) 6. Acide diméthylammicarbonique :

$$C^2O^4, H^2O^2 + C^4H^7Az - H^2O^2.$$

(E) 7. Acide éthylammicarbonique :

$$C^2O^4, H^2O^2 + C^4H^7Az - H^2O^2.$$

(F) Métamères dont les générateurs diffèrent des précédents par les éléments de l'eau.

8. Acrylate d'ammoniaque :

$$C^6H^4O^4, AzH^3.$$

9. Sel de méthylammine (1) :

$$C^4H^2O^4, C^2H^5Az.$$

(G) Métamères dont les générateurs diffèrent des précédents par l'oxygène.

---

(1) L'acide $C^4H^2O^4$ est inconnu ; mais il pourrait dériver de l'alcool acétylique

10. Acétate de formylammine (1):

$$C^4H^4O^4, C^2H^3Az.$$

11. Formiate d'acétylammine :

$$C^2H^2O^4, C^4H^5Az.$$

12. Éther propylnitreux :

$$C^6H^8O^2 + AzO^3, HO - H^2O^2.$$

On n'a compris dans cette énumération que les métamères dérivés de générateurs connus ou probables et non isomériques.

On voit ici que, pour connaître tous les métamères possibles qui répondent à une formule déterminée, il suffit de décomposer cette formule en deux parties de toutes les manières possibles, et d'examiner parmi ces décompositions quelles sont celles qui représentent des composés connus ou probables, ou bien des corps différant de semblables composés par les éléments de 2, 4, 6, etc., équivalents d'eau. Puis chacun des deux générateurs ainsi obtenus doit être à son tour décomposé en deux parties, suivant le même procédé, et l'on poursuit l'énumération jusqu'à ce que l'on soit parvenu à des composés irréductibles.

Quant à la marche convenable pour opérer cette énumération, on a pu voir dans l'exemple ci-dessus qu'elle est dirigée par la considération des composés homologues, et des corps qui diffèrent les uns des autres par de l'oxygène ou par les éléments de l'eau. On en a fait dans le tome Ier une autre application dans la synthèse de la taurine. Mais il paraît superflu de s'étendre davantage sur ce sujet.

§ 3.

COMBINAISONS DE PRINCIPES ISOMÈRES AVEC UN MÊME CORPS.

1. On doit regarder comme métamères les corps qui résultent de l'union d'un même composé avec des principes isomères.

---

(1) Inconnu.

Deux cas essentiels doivent être ici distingués :

1°. Les générateurs isomères remplissent la même fonction chimique ;

2°. Leur fonction chimique n'est point la même.

2. Le premier cas est extrêmement important et se rattache aux conséquences de l'isomérie parfaite.

Tels sont les éthers isomériques formés par les divers alcools campholiques. On a vu qu'il existe quatre alcools représentés par la formule $C^{20}H^{18}O^{2}$ (1), doués de propriétés physiques et chimiques extrêmement analogues, mais distincts par le sens et la valeur de leurs pouvoirs rotatoires. L'un d'eux constitue le camphre de Bornéo. Ces alcools engendrent des éthers dont la ressemblance est aussi grande que celle des alcools correspondants : lesdits éthers, décomposés par les agents d'hydratation, reproduisent les alcools qui les ont fournis, avec toutes leurs propriétés, et sans que leur diversité ait disparu par le fait de la combinaison qu'ils ont traversée. Au nombre de ces éthers on peut comprendre les monochlorhydrates cristallisés des carbures $C^{20}H^{16}$, dont la multiplicité, plus grande encore que celle des alcools campholiques aujourd'hui connus, fait pressentir la découverte de nouvelles séries isomériques.

Tels sont aussi les composés formés par les acides avec la mannitane, la dulcitane, la pinite, la quercite, tous corps isomères représentés par la formule $C^{12}H^{12}O^{10}$. Chacune de ces matières sucrées peut être à volonté engagée dans des combinaisons, puis en sortir avec ses caractères primitifs. Chacune d'elles joue d'ailleurs le rôle d'un alcool hexatomique ; ce qui fait concevoir aisément la multitude immense de leurs dérivés et celle des cas de métamérie qui résultent de leur existence.

Enfin on peut citer comme fournissant un nouvel exemple de métamérie tout à fait comparable aux précédents, les saccharides qui dérivent des diverses glucoses, $C^{12}H^{12}O^{12}$.

A côté de ces métamères résultant de l'union des mêmes principes avec des alcools isomères, il faut ranger encore les corps qui dérivent des alcalis organiques métamères, tels que

(1) T. I, p. 150.

leurs sels et leurs amides. Mais les détails précédents suffisent pour rendre inutiles de nouveaux développements sur ce sujet et sur tout autre cas analogue.

3. La métamérie qui résulte de l'union d'un même corps avec des isomères distincts par leur fonction, donne lieu à une multitude de cas intéressants. On va les résumer brièvement.

1°. Les deux générateurs isomères peuvent être, l'un un alcool, l'autre un phénol. Ce cas qui touche au précédent se trouve réalisé, soit par l'alcool benzylique et le phénol crésylique, tous deux représentés par la formule $C^{14}H^8O^2$; soit par l'alcool cyménique et le phénol thymolique, tous deux représentés par la formule $C^{20}H^{14}O^2$. Les dérivés de ces corps isomères, pris deux à deux, offrent la même composition et une grande analogie de propriétés; mais ils se distinguent par leur mode de formation et par leurs dédoublements.

2°. Les générateurs isomères peuvent être, l'un, un alcool, l'autre, un aldéhyde ou même un acétone.

Ainsi, par exemple, la formule $C^6H^6O^2$ représente l'alcool allylique, l'éther propylglycolique, l'aldéhyde propylique et l'acétone. Or ces quatre générateurs donnent naissance à quatre composés chlorhydriques métamères représentés par une même formule :

$$C^6H^6O^2 + HCl - H^2O^2.$$

Citons encore la métamérie des dérivés formés par l'aldéhyde salicylique et par l'oroséline; ces deux corps répondent à la formule $C^{14}H^6O^4$, et le dernier paraît jouer le rôle d'un alcool.

3°. L'un des deux générateurs isomères peut être un alcool et l'autre un acide, ce qui arrive pour l'oroséline et pour l'acide benzoïque, tous deux représentés par la formule $C^{14}H^6O^4$. On remarquera que cette formule représente à la fois un alcool, un aldéhyde et un acide.

Le tétrahydrate $C^{20}H^{20}O^4$, envisagé comme alcool diatomique, peut être rapproché au même point de vue de l'acide caprique, $C^{20}H^{20}O^4$; et il en est de même du glycéride, $C^6H^6O^4$, et de ses dérivés, comparés à l'acide propionique et à ses dérivés. A la vérité, le glycéride n'est pas encore connu; mais il existe divers composés qui peuvent être rapportés à ce géné-

rateur : tels sont l'éther glycérique, $C^6H^5O^3$, l'épichlorhydrine, $C^6H^5ClO^2$, etc. Tous ces corps sont métamères avec les dérivés de l'acide propionique, c'est-à-dire avec l'acide propionique anhydre, $C^6H^5O^3$, avec le chlorure propionique, $C^6H^5ClO^2$, etc.

4°. L'un des générateurs peut être un aldéhyde et l'autre un acide. Les dérivés de l'acide benzoïque, comparés à ceux de l'aldéhyde salicylique, $C^{14}H^6O^4$, et les dérivés de l'acide cuminique, comparés à ceux de l'aldéhyde eugénique, $C^{20}H^{12}O^4$, fournissent des exemples de ce genre de métamérie.

5°. On a également signalé celle qui peut exister entre les dérivés des aldéhydes et ceux des acétones. Ainsi, par exemple, l'acétone, uni à l'acide formique, produit l'acide acétonique, $C^8H^8O^6$:

$$C^6H^6O^2 + C^2H^2O^4 = C^8H^8O^6,$$

corps métamère avec l'acide butylactique. On sait que ce dernier a été obtenu par l'oxydation du butylglycol; on le produirait sans doute également en combinant l'acide formique avec l'aldéhyde propionique, c'est-à-dire avec un isomère de l'acétone.

§ 4.

COMBINAISONS DES MÊMES CORPS DANS UN ORDRE DIFFÉRENT.

Les mêmes systèmes de générateurs peuvent s'unir en donnant naissance à des dérivés identiques par leur formule, mais distincts par leurs propriétés physiques et chimiques et dont la nature dépend de l'ordre suivi dans les combinaisons. Cette métamérie est des plus remarquables. En voici un exemple.

L'éther oxamique offre la même composition et la même formule que l'acide éthylamminoxalique. Ces deux corps résultent également de l'union de trois générateurs, savoir : l'acide oxalique, l'alcool et l'ammoniaque :

$$C^8H^7AzO^6 = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^4H^2O^8} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} - 2H^2O^2.$$

Toute la différence résulte de l'ordre suivi dans les combinaisons. En effet, pour former l'éther oxamique, on combine

d'abord l'acide oxalique et l'ammoniaque, avec séparation d'eau; ce qui produit l'acide oxamique :

$$C^4 H^3 Az O^6 = C^4 H^2 O^8 + Az H^3 - H^2 O^2,$$

Acide oxamique. Acide oxalique. Ammoniaque.

puis on unit l'acide oxamique avec l'alcool :

$$C^8 H^7 Az O^6 = C^4 H^3 Az O^6 + C^4 H^6 O^2 - H^2 O^2.$$

Éther oxamique. Acide oxamique. Alcool.

Au contraire, pour former l'acide éthylamminoxalique, on combine d'abord l'alcool avec l'ammoniaque, ce qui produit l'éthylammine :

$$C^4 H^7 Az = C^4 H^6 O^2 + Az H^3 - H^2 O^2,$$

Éthylammine. Alcool. Ammoniaque.

puis on unit l'éthylammine avec l'acide oxalique :

$$C^8 H^7 Az O^6 = C^4 H^2 O^8 + C^4 H^7 Az - H^2 O^2.$$

Acide éthylamminoxalique. Acide oxalique. Éthylammine.

Réciproquement, l'acide éthylamminoxalique, décomposé par les alcalis, reproduit d'abord l'acide oxalique et l'éthylammine; cette dernière régénère ensuite l'alcool, mais seulement par l'effet d'une réaction nouvelle et qui n'est pas sans présenter quelque difficulté. Au contraire, l'éther oxamique, décomposé avec ménagement par les alcalis, reproduit d'abord l'alcool et l'acide oxamique; c'est par une réaction ultérieure que l'on décompose l'acide oxamique en ammoniaque et en acide oxalique. L'ordre des décompositions s'accorde donc de point en point avec l'ordre inverse des formations.

Un grand nombre de cas analogues se rencontrent dans l'étude des amides et il est probable qu'on retrouvera des phénomènes du même ordre dans l'étude des combinaisons formées par tous les corps polyatomiques, et notamment dans celle des glycérides, des mannitanides, des saccharides, etc.

Cependant toute différence dans l'ordre relatif des combinaisons n'entraîne point la métamérie comme une conséquence nécessaire : car souvent les produits sont identiques, quel que soit l'ordre suivi dans l'union de leurs composants. Ainsi, pour se rapporter à l'exemple précédent, on peut former un même éther oxamique en unissant l'acide oxalique, soit à l'alcool

d'abord et à l'ammoniaque ensuite, soit à l'ammoniaque d'abord et à l'alcool ensuite. La métamérie se manifeste seulement lorsque l'alcool a été combiné préalablement avec l'ammoniaque. Dans le cas actuel, ce qui paraît déterminer la métamérie, c'est que la combinaison alcaline entre l'alcool et l'ammoniaque oppose une résistance toute particulière aux agents d'hydratation.

§ 5.

COMBINAISONS DES MÊMES CORPS OPÉRÉE PAR DES MÉTHODES DIFFÉRENTES.

Deux générateurs identiques, combinés à l'aide de méthodes différentes, peuvent former par leur union des composés métamères tout à fait distincts au point de vue de leur fonction chimique. La méthode suivie paraît influer ici sur le caractère plus ou moins intime de la combinaison.

Ainsi, par exemple, l'alcool, en s'unissant à l'acide sulfurique, peut former deux composés dissemblables, suivant que l'acide est anhydre ou qu'il est hydraté. Avec l'acide hydraté, on obtient l'acide éthylsulfurique, c'est-à-dire un composé éthéré, apte à reproduire ses composants sous l'influence des agents d'hydratation. Au contraire, l'acide sulfurique anhydre engendre l'acide éthylénosulfurique, isomère avec le précédent, mais qui ne peut être scindé de nouveau par aucun agent d'hydratation.

De même l'alcool et l'acide formique fournissent deux composés isomères. L'un est l'éther formique, corps neutre, qui s'obtient par l'union directe de l'acide formique et de l'alcool: il est résoluble en ses générateurs par voie d'hydratation. L'autre est l'acide propionique; il s'obtient par la métamorphose de l'éther cyanhydrique, lequel renferme les éléments prochains de l'alcool et de l'acide formique; cet acide propionique ne peut plus être scindé par les agents d'hydratation dans ses générateurs, à la manière de l'éther formique.

Dans ce nouvel ordre de phénomènes, la métamérie ne préexiste pas; mais elle se produit dans l'acte même de la combinaison et elle est définie par la dissemblance des réactions ultérieures. Il est vraisemblable que l'on parviendra quelque jour à changer directement les unes dans les autres les matières

qui résultent ainsi des mêmes générateurs, combinés par des méthodes différentes. Ce sera l'un des progrès les plus essentiels dans l'ordre synthétique.

§ 6.

Tels sont les principaux résultats relatifs à la métamérie des matières organiques. Il est facile de voir quel rôle ils doivent jouer dans leur reproduction artificielle. Ce rôle est si marqué parmi les dérivés des alcools proprement dits, composés généralement assez simples, assez stables et privés du pouvoir rotatoire, que la métamérie suffit pour expliquer la plupart des phénomènes d'isomérie que présentent ces dérivés. Circonstance d'autant plus précieuse, que la métamérie peut toujours se prévoir et s'interpréter à l'aide d'une étude analytique suffisante des métamorphoses. L'ensemble des faits qui viennent d'être exposés fournit à cette étude analytique une direction nettement définie et montre en même temps par quelles déductions régulières on est guidé dans la recherche synthétique qui lui est réciproque.

SECTION IV.

POLYMÉRIE.

§ 1.

1. Un corps *polymère* résulte de la transformation d'un principe défini dans un corps nouveau formé par la réunion de plusieurs équivalents de la première substance. Son équivalent est un multiple de celui du générateur; sa vapeur est condensée proportionnellement à son équivalent; son point d'ébullition est plus élevé que celui du générateur; sa densité à l'état liquide est plus considérable, etc.; enfin sa formation est, en général, accompagnée d'un dégagement de chaleur.

Entre toutes ces différences, la plus caractéristique est celle que l'on tire du poids des équivalents. L'accroissement sur-

venu dans l'équivalent du corps générateur se démontre de deux manières : par l'étude de la densité de vapeur et par celle des combinaisons et des réactions.

Nous allons signaler d'abord les faits qui résultent de l'étude comparée des combinaisons que forment les corps polymériques; puis nous examinerons leurs métamorphoses, et nous terminerons en passant en revue certaines réactions plus obscures, mais qui semblent se rattacher aux mêmes idées générales que la polymérie.

2. *Combinaisons.* — L'étude des combinaisons est surtout essentielle, en raison des distinctions qu'elle conduit à établir entre les diverses espèces de polymères. Voici les principales :

1°. Certains polymères entrent en combinaison avec les mêmes corps auxquels s'unissent leurs générateurs, mais en formant des composés tout à fait distincts, et dont la complication répond à l'équivalent condensé du polymère; parfois même ils sont polymériques avec les combinaisons correspondantes du corps primitif. Enfin le polymère peut sortir de la combinaison avec ses propriétés et sa condensation originaires : c'est le cas le plus décisif dans l'étude de la polymérie.

Citons comme exemple l'acide cyanurique, $C^6H^3Az^3O^6$. Cet acide est formé par la condensation de 3 équivalents d'acide cyanique en un seul. Il s'unit aux bases comme l'acide cyanique, et les cyanurates sont tribasiques; ce qui assigne à l'acide cyanurique un équivalent triple de celui de l'acide cyanique. Les cyanurates neutres sont même polymériques avec les cyanates. Ainsi l'acide cyanurique subsiste dans ses combinaisons avec sa condensation acquise. Ce qui achève de le démontrer, c'est qu'après avoir été engagé dans de tels composés, il peut en sortir de nouveau avec ses propriétés et sa condensation.

2°. Mais cette dernière vérification n'est pas toujours possible. En effet, à côté du cas précédent, vient se ranger celui des polymères qui peuvent entrer en combinaison sous un équivalent multiple de leurs générateurs, mais qui ne sauraient être dégagés de leurs composés, sans se manifester sous un état moléculaire nouveau. Cet état nouveau répond d'ailleurs à un équivalent multiple de celui du principe qui a engendré le polymère.

Voilà en effet ce qui arrive avec le métatérébenthène. C'est

un carbure polymérique de l'essence de térébenthine; on l'obtient en modifiant cette essence par l'action de la chaleur. L'étude de sa combinaison chlorhydrique s'accorde avec l'élévation de son point d'ébullition et de sa densité, pour lui assigner un équivalent multiple de celui du térébenthène. Mais il ne paraît pas que l'on puisse réussir à le dégager de son chlorhydrate dans le même état sous lequel on l'y a engagé. Cette circonstance semble due, soit à quelque modification nouvelle, éprouvée par le métatérébenthène dans l'acte de son union avec l'hydracide, soit à l'emploi de moyens trop énergiques dans la décomposition de sa combinaison. C'est une complication spéciale, qu'il importe de signaler; mais l'accroissement de l'équivalent n'en est pas moins ici le même que pour l'acide cyanurique.

3°. Un polymère peut fournir des combinaisons distinctes de son générateur, et cependant revenir à l'état même de ce générateur, ou du moins à un état isomérique avec ce dernier, au moment où il sort de ses combinaisons. La condensation acquise et conservée dans la combinaison disparaît au moment où celle-ci se décompose.

4°. Enfin le corps polymère et son générateur peuvent donner naissance à des composés tout à fait identiques, quelle qu'en soit l'origine. Tel est le cas de l'acroléine et de son polymère, la métacroléine : toutes deux fournissent le même chlorhydrate, $C^6H^4O^2, HCl$.

Le composé formé dans ces conditions donne lieu à une distinction essentielle. En effet il peut correspondre par son équivalent au générateur primitif et le reproduire, ce qui s'applique à l'exemple précédent; ou bien le composé répond au polymère par son équivalent et il lui donne naissance par le fait ultérieur de son dédoublement.

Tels sont les cas principaux qui se présentent dans l'étude des combinaisons formées par les corps polymériques. Une dernière remarque achèvera de définir complétement cette étude. Entre les deux cas extrêmes, savoir celui où le polymère et son générateur fournissent les mêmes composés, et celui où ces deux corps conservent leur équivalent distinct dans toutes leurs combinaisons, on peut concevoir aisément des cas intermédiaires : certains composés formés en vertu d'affi-

nités faibles peuvent être distincts, tandis que certains autres, formés en vertu d'affinités plus énergiques, deviennent identiques. L'histoire des aldéhydes fournit à cet égard plus d'un exemple caractéristique.

3. *Réactions.* — Venons maintenant à l'étude des métamorphoses des corps polymères, comparées à celles de leurs générateurs. Nous distinguerons ici plusieurs cas analogues à ceux qui ont été signalés tout à l'heure.

1°. Un polymère conserve dans ses métamorphoses un équivalent multiple de celui de son générateur.

Soit, par exemple, la benzoïne, $C^{28}H^{12}O^{4}$, polymère de l'aldéhyde benzoïque, $C^{14}H^{6}O^{2}$. Sous l'influence d'une oxydation ménagée, la benzoïne engendre l'acide benzilique, qui renferme 28 équivalents de carbone :

$$\underset{\text{Benzoïne.}}{C^{28}H^{12}O^{4}} + O^{2} = \underset{\text{Acide benzilique.}}{C^{28}H^{12}O^{6}},$$

tandis que l'aldéhyde benzoïque engendre, en vertu de la même réaction, l'acide benzoïque qui renferme seulement 14 équivalents de carbone :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{2}} + O^{2} = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{4}}.$$

2°. Le polymère et son générateur fournissent des dérivés distincts, mais dont les équivalents ne sont pas multiples les uns des autres.

3°. Les polymères fournissent dans toutes les réactions les mêmes dérivés que leurs générateurs; à peine observe-t-on quelques indices d'une différence dans l'inégale intensité des phénomènes. C'est ce qui arrive, par exemple, avec les polymères de l'aldéhyde. Jusqu'ici tous ces corps, soumis aux agents d'oxydation et autres, ont engendré les mêmes produits; seulement ils offrent quelque diversité dans leur inégale résistance à l'action résinifiante de la potasse ou à l'action oxydante des sels d'argent.

Entre les cas extrêmes que l'on vient d'indiquer, se rangent toute une série de cas intermédiaires, suivant que la conservation de la polymérie dans les dérivés est plus ou moins profonde. Tantôt elle est à peine accusée et n'existe que dans

quelques dérivés faciles à former; mais elle disparaît, dès qu'il s'agit d'affinités plus puissantes. Tantôt, au contraire, les dérivés demeurent distincts, alors même qu'ils résultent du jeu d'affinités énergiques. Cependant, la polymérie ne subsiste jamais dans les métamorphoses au delà d'un certain terme. Il arrive toujours un moment où le polymère et son générateur donnent naissance aux mêmes corps par leur destruction. D'ordinaire, il en est ainsi dès que l'on réussit à oxyder l'hydrogène des deux composés. On observe le même phénomène dans tous les cas connus, aussitôt que l'on a oxydé le carbone. A ce moment, en effet, le polymère bicondensé ou tricondensé et son générateur fournissent exactement les mêmes dérivés.

Ainsi, par exemple, la différence entre les équivalents de la benzoïne et de l'aldéhyde benzoïque subsiste, comme on l'a vu, dans les premiers produits d'oxydation. Mais, dès que les actions deviennent plus énergiques, la benzoïne et l'aldéhyde benzoïque engendrent tous deux le même acide benzoïque :

$$\underset{\text{Benzoïne.}}{C^{28}H^{12}O^{4}} + O^{4} = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{2\,C^{14}H^{6}O^{4}},$$

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{2}} + O^{2} = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{4}},$$

Par tous ces phénomènes, on voit que les polymères et leurs dérivés ne paraissent être autre chose que les résidus des corps primitifs. Aussi rentrent-ils en général dans les mêmes séries, sans manifester les réactions que présentent les corps d'un équivalent plus élevé que celui des générateurs, mais moindre que celui des polymères, et qui se rattachent à d'autres groupes de composés organiques. Ainsi, par exemple, les dérivés éloignés du métatérébenthène, $C^{40}H^{32}$, paraissent les mêmes que ceux du térébenthène, $C^{20}H^{16}$; ils n'offrent jusqu'ici rien de commun avec les corps intermédiaires compris dans d'autres séries, tels que les acides arachique, $C^{40}H^{40}O^{4}$, stéarique, $C^{36}H^{36}O^{4}$, palmitique, $C^{32}H^{32}O^{4}$, etc.

Cependant il est à croire qu'un polymère pourrait acquérir dans certains cas un caractère propre, entièrement comparable à celui de ses générateurs, et se conserver dans ses réactions,

exactement au même titre, et par le fait d'une union aussi intime entre les éléments condensés dont il résulte. L'histoire des carbures $C^{2n} H^{2n}$, l'identité de leur fonction chimique, jointes au fait de leur formation simultanée dans les conditions de l'état naissant, semblent offrir un phénomène de ce genre. Démontrer la réalité d'une telle conjecture, ce serait établir le passage entre la polymérie et les formations synthétiques les mieux caractérisées.

4. Les résultats auxquels conduit l'étude des dérivés distincts fournis par les corps polymères, s'appliquent à l'interprétation de certaines réactions plus générales. Souvent il arrive qu'un composé organique se métamorphose en produisant une substance nouvelle qui dérive de 2, 3 ou un plus grand nombre d'équivalents de la substance primitive. Tantôt le carbone contenu dans l'équivalent du corps nouveau répond à un nombre multiple de celui du générateur : de l'eau, de l'oxygène, de l'hydrogène, etc., s'étant éliminés au moment de la formation. C'est le cas des acides bruns et des corps pyrogénés fixes qui dérivent des sucres. Tantôt le carbone du corps nouveau est plus considérable que celui du générateur, sans en être multiple, parce que des produits carbonés plus simples, l'acide carbonique par exemple, se sont éliminés. C'est ce qui arrive notamment dans la formation de l'acide pyrotartrique, dans celle des dérivés pyrogénés du benzylal disulfhydrique, etc.

En résumé, on obtient dans ces diverses circonstances des composés plus compliqués que leurs générateurs. Mais en signalant ici la formation de ces composés, il est essentiel d'ajouter qu'elle s'explique par deux ordres de considérations essentiellement distinctes. Tantôt ils se rattachent directement aux combinaisons normales des générateurs primitifs; tantôt au contraire ils semblent se déduire en réalité de générateurs nouveaux, polymériques avec les premiers. Précisons ces idées par quelques développements, en commençant par les phénomènes qui s'expliquent indépendamment de la polymérie.

1°. Un équivalent d'un principe organique peut s'unir avec avec un ou plusieurs équivalents du même principe, conformément aux relations qui président à son union avec les autres principes analogues. Cette combinaison peut s'opérer

intégralement et en donnant naissance à un produit unique ; ou bien, dans le moment où elle a lieu, il s'élimine divers composés simples, tels que de l'eau, de l'acide carbonique, etc. De telle sorte que le composé résultant représente, non plus les générateurs primitifs, mais la somme de leurs résidus. Toutes ces combinaisons peuvent être prévues par les théories ordinaires; à proprement parler, elles n'ont rien de commun avec la polymérie véritable.

Ce qui achève de les caractériser, c'est la possibilité de reproduire les générateurs, sans autre condition que celle de fixer de nouveau sur eux les corps éliminés au moment de la réaction qui leur avait donné naissance.

Citons comme exemples de ce genre de complications moléculaires, la formation de l'éther hydrique, celle de l'acétone, celle des polyglycérides et celle des polysaccharides. On a vu comment un équivalent d'alcool ordinaire peut s'unir avec un autre équivalent du même alcool, pour former l'éther ordinaire, au même titre qu'il s'unit avec un équivalent d'un alcool quelconque (1) :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Éther méthyléthylique}}{C^6H^8O^2} = \underset{\text{Alcool}}{C^4H^6O^2} + \underset{\text{Alcool méthylique}}{C^2H^4O^2} - H^2O^2, \\ \underset{\text{Éther ordinaire}}{C^8H^{10}O^2} = \underset{\text{Alcool}}{C^4H^6O^2} + \underset{\text{Alcool}}{C^4H^6O^2} - H^2O^2. \end{array}\right.$$

La formation de l'acétone, $C^6H^6O^2$, aux dépens de l'acide acétique, s'explique d'une manière analogue par la combinaison du formène naissant, dérivé d'un équivalent d'acide acétique, avec un autre équivalent du même acide acétique (2) :

$$\underset{\text{Acétone}}{C^6H^6O^2} = \underset{\text{Formène}}{C^2H^4} + \underset{\text{Acide acétique}}{C^4H^4O^4} - H^2O^2.$$

Un équivalent d'un alcool polyatomique peut également s'unir avec un ou plusieurs équivalents du même alcool polyatomique, comme on l'a développé à l'occasion des glycérides (3) et des saccharides (4). On a tâché de montrer que dans ce cas

(1) *Voir* t. I, p. 207.
(2) T. I, p. 236 et 295.
(3) T. II, p. 135, 136, 137.
(4) T. II, p. 301.

exactement au même titre, et par le fait d'une union aussi intime entre les éléments condensés dont il résulte. L'histoire des carbures $C^{2n} H^{2n}$, l'identité de leur fonction chimique, jointes au fait de leur formation simultanée dans les conditions de l'état naissant, semblent offrir un phénomène de ce genre. Démontrer la réalité d'une telle conjecture, ce serait établir le passage entre la polymérie et les formations synthétiques les mieux caractérisées.

4. Les résultats auxquels conduit l'étude des dérivés distincts fournis par les corps polymères, s'appliquent à l'interprétation de certaines réactions plus générales. Souvent il arrive qu'un composé organique se métamorphose en produisant une substance nouvelle qui dérive de 2, 3 ou un plus grand nombre d'équivalents de la substance primitive. Tantôt le carbone contenu dans l'équivalent du corps nouveau répond à un nombre multiple de celui du générateur : de l'eau, de l'oxygène, de l'hydrogène, etc., s'étant éliminés au moment de la formation. C'est le cas des acides bruns et des corps pyrogénés fixes qui dérivent des sucres. Tantôt le carbone du corps nouveau est plus considérable que celui du générateur, sans en être multiple, parce que des produits carbonés plus simples, l'acide carbonique par exemple, se sont éliminés. C'est ce qui arrive notamment dans la formation de l'acide pyrotartrique, dans celle des dérivés pyrogénés du benzylal disulfhydrique, etc.

En résumé, on obtient dans ces diverses circonstances des composés plus compliqués que leurs générateurs. Mais en signalant ici la formation de ces composés, il est essentiel d'ajouter qu'elle s'explique par deux ordres de considérations essentiellement distinctes. Tantôt ils se rattachent directement aux combinaisons normales des générateurs primitifs; tantôt au contraire ils semblent se déduire en réalité de générateurs nouveaux, polymériques avec les premiers. Précisons ces idées par quelques développements, en commençant par les phénomènes qui s'expliquent indépendamment de la polymérie.

1°. Un équivalent d'un principe organique peut s'unir avec avec un ou plusieurs équivalents du même principe, conformément aux relations qui président à son union avec les autres principes analogues. Cette combinaison peut s'opérer

intégralement et en donnant naissance à un produit unique; ou bien, dans le moment où elle a lieu, il s'élimine divers composés simples, tels que de l'eau, de l'acide carbonique, etc. De telle sorte que le composé résultant représente, non plus les générateurs primitifs, mais la somme de leurs résidus. Toutes ces combinaisons peuvent être prévues par les théories ordinaires; à proprement parler, elles n'ont rien de commun avec la polymérie véritable.

Ce qui achève de les caractériser, c'est la possibilité de reproduire les générateurs, sans autre condition que celle de fixer de nouveau sur eux les corps éliminés au moment de la réaction qui leur avait donné naissance.

Citons comme exemples de ce genre de complications moléculaires, la formation de l'éther hydrique, celle de l'acétone, celle des polyglycérides et celle des polysaccharides. On a vu comment un équivalent d'alcool ordinaire peut s'unir avec un autre équivalent du même alcool, pour former l'éther ordinaire, au même titre qu'il s'unit avec un équivalent d'un alcool quelconque (1) :

$$\left\{\begin{array}{llll} \underset{\text{Éther méthyléthylique.}}{C^6H^8O^2} & = \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + & \underset{\text{Alcool méthylique.}}{C^2H^4O^2} & - H^2O^2, \\ \underset{\text{Éther ordinaire.}}{C^8H^{10}O^2} & = \underset{\text{Alcool}}{C^4H^6O^2} + & \underset{\text{Alcool}}{C^4H^6O^2} & - H^2O^2. \end{array}\right.$$

La formation de l'acétone, $C^6H^6O^2$, aux dépens de l'acide acétique, s'explique d'une manière analogue par la combinaison du formène naissant, dérivé d'un équivalent d'acide acétique, avec un autre équivalent du même acide acétique (2) :

$$\underset{\text{Acétone.}}{C^6H^6O^2} = \underset{\text{Formène.}}{C^2H^4} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} - H^2O^2.$$

Un équivalent d'un alcool polyatomique peut également s'unir avec un ou plusieurs équivalents du même alcool polyatomique, comme on l'a développé à l'occasion des glycérides (3) et des saccharides (4). On a tâché de montrer que dans ce cas

(1) *Voir* t. I, p. 207.
(2) T. I, p. 236 et 295.
(3) T. II, p. 135, 136, 137.
(4) T. II, p. 301.

la possibilité d'accumuler plusieurs équivalents d'un alcool polyatomique au sein d'une seule combinaison résultante ne présente à priori aucune limite nécessaire (1). L'iodhydrine, la bromhydrine hexaglycérique et les polysaccharides ont fourni diverses applications de ces idées générales.

Ces faits se déduisent tous des idées ordinaires relatives à la combinaison; si on les a rappelés ici, c'est pour préciser plus nettement par leur opposition le caractère de ceux qui résultent de la polymérie véritable.

2°. Il arrive souvent qu'un principe organique fournit des composés plus compliqués que lui, et dont l'existence ne paraît pas pouvoir s'expliquer par les théories précédentes. En réalité ces composés semblent se rattacher à un générateur distinct qui serait polymère avec le corps qui leur donne naissance.

En effet, on ne conçoit plus ici les dérivés dont il s'agit comme produits par l'union successive de plusieurs équivalents distincts du principe qui les fournit, avec séparation d'eau ou de toute autre substance. Ils ne sont plus susceptibles de reproduire directement ce principe primitif, sans autre opération que la fixation des éléments de l'eau ou de la substance éliminée. Mais le corps générateur a subi une condensation, soit préalablement à sa métamorphose et quand il était encore libre, soit au moment même de cette métamorphose et à l'état naissant. Aussi le corps dérivé, soumis à une réaction capable de fixer de nouveau l'eau ou les substances éliminées dans sa formation, doit-il reproduire de préférence un principe polymérique. Tantôt ce corps polymère existe réellement, et c'est le cas le plus décisif; tantôt il n'a pas été isolé, mais on est conduit par l'induction à l'envisager comme formant le lien nécessaire et le générateur virtuel des substances nouvelles. Quant au générateur primitif et réel, on n'y revient point, si ce n'est dans les conditions de destruction profonde qui président en général à la transformation d'un polymère dans le corps qui l'a engendré.

Quelques exemples vont préciser ces idées.

L'essence de térébenthine, $C^{20}H^{16}$, en s'oxydant spontané-

(1) T. II, p. 418.

ment au contact de l'air, fournit des dérivés résineux qui peuvent être représentés par un multiple de cette essence uni à une certaine proportion d'oxygène :

$$nC^{20}H^{16} + O^{2};$$

la plupart des huiles volatiles se comportent d'une manière analogue. Tous ces produits d'oxydation, placés à leur tour dans les conditions ordinaires de désoxydation, ne régénèrent point le carbure primitif. Leur formation paraît d'ailleurs s'expliquer par la propriété générale en vertu de laquelle les essences, et le carbure $C^{20}H^{16}$ spécialement, peuvent se transformer en composés polymériques $nC^{20}H^{16}$. Ce sont ces polymères qu'une induction vraisemblable permet de regarder comme les générateurs véritables des composés oxygénés dont il s'agit. Mais pour démontrer qu'il en est ainsi, il serait nécessaire de reproduire le polymère lui-même à l'aide des méthodes de réduction.

Les matières noires qui résultent de l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool et sur d'autres substances simples, la résine d'aldéhyde produite sous l'influence de la potasse, les substances brunes qui dérivent de 2, 4 et jusqu'à 8 équivalents de sucre déshydratés par la chaleur, semblent également se rattacher à la polymérie.

Du reste, tous ces phénomènes sont fort difficiles à définir avec rigueur, en raison même de la complication des produits : aussi ont-ils été souvent négligés, malgré le rôle évident qu'ils jouent dans la végétation et celui qu'ils rempliront sans doute comme intermédiaires dans la formation synthétique d'un grand nombre de matières organiques.

5. Les distinctions essentielles qui précèdent étant posées, il resterait à dire comment on peut transformer un principe donné dans un composé polymérique, et, réciproquement, comment on peut revenir d'un composé polymérique à son générateur. Mais, au lieu d'exposer d'une manière générale les méthodes qui permettent d'aborder ce double problème, on préfère signaler en détail les solutions diverses qu'il a reçues jusqu'à présent dans l'étude des divers groupes de matières organiques, à savoir dans celle des carbures, des alcools, des aldéhydes et des composés cyaniques. Les acides exempts

d'azote ne présentent aucun cas de polymérie qui soit incontestable.

§ 2.

CARBURES D'HYDROGÈNE.

On a surtout observé la polymérie dans l'étude des carbures alcooliques, comprises sous les formules $C^{2n}H^{2n}$, $C^{20}H^{16}$, etc., et dans l'étude du styrolène, $C^{16}H^{8}$, qui semble se rattacher à la même catégorie. Beaucoup d'autres carbures subissent des effets analogues; mais ils ont été moins étudiés.

Quant aux carbures homologues du formène, $C^{2n}H^{2n+2}$, et de la benzine, $C^{2n}H^{2n-6}$, ainsi qu'à la naphtaline, $C^{20}H^{8}$, ces corps résistent beaucoup mieux que les précédents aux actions modificatrices et ils n'ont encore offert aucun cas bien avéré de polymérie.

1. *Carbures* $C^{20}H^{16}$.

1. Les carbures $C^{20}H^{16}$ et surtout l'essence de térébenthine peuvent être regardés comme des types à cet égard : leurs transformations polymériques ont plus particulièrement fixé l'attention.

Elles se développent sous l'influence de la chaleur (1), sous l'influence des acides (2), enfin sous l'influence des fluorures et des chlorures métalliques et terreux (3).

2. L'action modificatrice que la chaleur exerce sur le térébenthène, carbure contenu dans l'essence du pin maritime, se produit seulement à partir d'une température voisine de 250 degrés. Elle exige, pour se manifester, le concours d'une même température agissant pendant un long espace de temps sur l'essence contenue dans des vases scellés à la lampe. Elle

---

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIX, p. 5; 1853.

(2) Sur l'action de l'acide sulfurique, DEVILLE, même Recueil, 2e série, t. LXXV, p. 38; 1840. — Sur celle des autres acides, et particulièrement des acides organiques, BERTHELOT, même Recueil, 3e série, t. XXXVIII, p. 38; 1853.

(3) Sur l'action du fluorure de bore, BERTHELOT, même Recueil, 3e série. t. XXXVIII, p. 41; 1853. — Sur celle du chlorure de zinc, p. 43. — Sur celle du fluorure de calcium, du chlorure de calcium et des chlorures terreux, p. 48.

s'opère d'ailleurs en raison directe de la température et de la durée de la surchauffe.

Ses effets s'exercent sur le pouvoir rotatoire qui diminue, sur le point d'ébullition qui s'élève, et jusqu'à un certain point sur les propriétés chimiques. Si l'on cherche à la préciser davantage, on reconnaît qu'elle transforme le carbure primitif en un mélange de plusieurs carbures, les uns isomériques et représentés par la même formule, les autres polymériques. On reviendra ailleurs sur les premiers.

Quant aux derniers, ils consistent essentiellement dans un carbure défini, désigné sous le nom de *métatérébenthène*, $C^{40}H^{32}$. Sa proportion augmente avec la durée et l'intensité de la surchauffe : au bout de quarante-deux heures d'action à 300 degrés, elle peut s'élever aux trois quarts du poids du carbure primitif.

Le métatérébenthène est un corps jaunâtre, dont la viscosité contraste avec la mobilité du térébenthène; sa densité, 0,913, est supérieure à celle du même carbure, 0,864; son point d'ébullition est situé au-dessus de 360 degrés et par conséquent plus élevé de 200 degrés au moins que celui du térébenthène. Enfin la diminution survenue dans l'équivalent se manifeste par l'étude de la combinaison chlorhydrique du métatérébenthène : elle renferme une proportion d'acide moitié moindre que la combinaison correspondante du carbure isomère avec le térébenthène, qui se produit en même temps que le métatérébenthène.

3. Les divers carbures isomériques avec l'essence de térébenthine sont modifiés par la chaleur d'une manière analogue. Ainsi, par exemple, l'australène, carbure contenu dans l'essence du pin austral, se transforme à peu près dans les mêmes conditions que le térébenthène et donne naissance à des produits semblables. En effet, il se modifie sous l'influence d'une température de 250 degrés, prolongée pendant plusieurs heures. La variation de son pouvoir rotatoire est d'autant plus frappante, qu'elle est accusée par un changement de signe. En même temps, prennent naissance un carbure isomérique avec l'australène, sur lequel on reviendra, et un carbure polymérique, le *métaustralène*. Ce dernier est comparable presque de tout point avec le métatérébenthène, c'est-à-dire que sa den-

sité est égale à 0,91, sa consistance visqueuse, son point d'ébullition supérieur à 360 degrés, etc. Son pouvoir rotatoire est plus faible que celui de l'australène, comme valeur absolue, et il présente un signe contraire.

Le térébenthène et l'australène ne commencent à se modifier que vers 250 degrés; ils ne s'altèrent nullement à la température de leur ébullition (161 degrés). Quelques autres carbures isomères semblent au contraire s'altérer dès la température de leur ébullition. D'autres enfin, tels que le citrène, carbure contenu dans l'essence de citron, résistent davantage et commencent seulement vers 360 degrés à éprouver une modification moléculaire; cette dernière est accusée par la diminution du pouvoir rotatoire, mais on n'en saurait distinguer avec netteté les effets de ceux d'une décomposition chimique proprement dite qui se produit presque en même temps et avec dégagement d'hydrogène.

Les carbures d'hydrogène précédents, une fois modifiés par la chaleur, ne reprennent plus leur état primitif. On ne sait point, par exemple, revenir du métatérébenthène au térébenthène primitif, ni même transformer le métatérébenthène en un carbure moitié moins condensé et simplement isomérique avec son générateur.

4. Les modifications que l'essence de térébenthine éprouve sous l'influence des acides, des fluorures et des chlorures métalliques et terreux, ne sont pas moins caractéristiques. Ces agents influent également sur la densité, sur le pouvoir rotatoire, sur le point d'ébullition: ils transforment le térébenthène, en partie en carbures isomériques et également condensés, et en partie en carbures d'hydrogène polymériques. Ces actions s'exercent avec une intensité variable suivant la température, la durée du contact et la nature des agents modificateurs.

L'effet le plus énergique est celui qui résulte de l'action du fluorure de bore. En effet, on a dit ailleurs comment une partie de fluorure de bore peut transformer immédiatement 160 parties d'essence de térébenthine dans un carbure polymérique, volatil au-dessus de 300 degrés et privé du pouvoir rotatoire; la formation de ce carbure s'accompagne d'un dégagement de chaleur très-considérable.

L'acide sulfurique exerce à froid une action analogue.

quoique moins prononcée; car il faut employer un poids de cet acide égal au quart du poids de l'essence, pour la priver complétement du pouvoir rotatoire. Elle se trouve par là transformée, avec production d'un isomère, le térébène, et d'un polymère qui répond à la formule $C^{40}H^{32}$. On désignera ce dernier sous le nom de *métatérébène* (1).

Sa vapeur est deux fois aussi condensée que celle du térébenthène, et la proportion d'acide chlorhydrique avec laquelle il entre en combinaison est bien moins considérable. Sa densité est égale à 0,913; son point d'ébullition est situé vers 320 degrés; enfin le métatérébène est privé du pouvoir rotatoire, caractère qui le distingue essentiellement du métatérébenthène.

Le métatérébène n'est pas le seul polymère engendré sous l'influence de l'acide sulfurique. En même temps se forme toute une série d'autres polymères, moins volatils que lui, et dès lors probablement plus condensés. Quelques-uns ne distillent qu'à la température du rouge sombre (2).

Les acides minéraux faibles, tels que l'acide borique, et les acides organiques, tels que l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide tartrique et l'acide citrique, modifient l'essence de térébenthine à 100 degrés, souvent même sans s'y dissoudre. Mais leur action est infiniment plus lente que celle des agents précédents et elle demeure encore très-incomplète au bout de cinquante ou de soixante heures de réaction. Elle développe à la fois des isomères et des polymères encore peu étudiés. Elle varie d'ailleurs, suivant la nature des carbures isomériques sur lesquels on fait agir ces acides; enfin elle s'exerce avec plus d'intensité sur les essences de térébenthine que sur l'essence de citron.

Le chlorure de zinc agit d'une manière analogue, à la température de 100 degrés.

Le fluorure de calcium, le chlorure de calcium, et même les chlorures alcalins, exercent dans le même sens une influence incontestable. Pour s'en assurer, il suffit de chauffer ces substances, les deux premières surtout, à 250 degrés, pendant plusieurs heures, avec les essences de térébenthine; on active

(1) Synonyme : colophène.

(2) BERTHELOT, expériences inédites.

ainsi singulièrement les modifications que la chaleur seule ferait éprouver aux mêmes carbures d'hydrogène et même on en change quelque peu la direction. Toutefois ces phénomènes ne s'écartent point de la signification générale qui a été définie plus haut et qu'ils présentent avec le plus de netteté possible dans la formation du métatérébenthène et du métatérébène.

Quelle que soit la méthode employée pour modifier l'essence de térébenthine par des agents chimiques, on ne sait ni obtenir à volonté tel ou tel état polymérique, déterminé d'avance, ni revenir des carbures modifiés au carbure primitif, ni même transformer les polymères qui ont pris naissance en un corps moins condensé, isomérique avec leur générateur. Ce sont là des problèmes qui restent à aborder. Il serait d'autant plus intéressant de les résoudre d'une manière générale, que leur solution semble devoir conduire à former artificiellement diverses essences naturelles.

5. En effet, parmi ces essences, à côté des principes isomériques et représentés par la formule $C^{20}H^{16}$, il en existe plusieurs autres qui, sans avoir une composition différente, répondent à une formule plus compliquée. Ce sont de véritables polymères naturels, relativement au térébenthène et à ses isomères. Citons les faits relatifs aux carbures des essences de cubèbe et de copahu (1) et à ceux du caoutchouc et de la gutta-percha.

Le cubébène, carbure contenu dans l'essence de cubèbe, est volatil vers 260 degrés et doué d'une densité égale à 0,929. Il est lévogyre, ainsi que ses combinaisons. La densité de sa vapeur n'a pas été déterminée. Sa formule est représentée par $1\frac{1}{2}$ fois celle de l'essence de térébenthine, c'est-à-dire par le symbole $C^{30}H^{24}$. Du moins cette formule paraît être une conséquence de la composition du chlorhydrate, $C^{30}H^{24}, 2HCl$, et de celle de l'hydrate, $C^{30}H^{24}, 2HO$, auxquels ce carbure donne naissance.

Le copahène, carbure contenu dans l'essence de copahu, peut être comparé au cubébène, d'après son point d'ébullition, situé à 260 degrés. Mais, d'un autre côté, sa densité se rapproche

(1) *Voir* SOUBEIRAN et CAPITAINE, *Journal de Pharmacie*, 2e série, t. XXVI, p. 70; 1840.

de celle du térébenthène, car elle est égale à 0,878; et son équivalent paraît être le même et répondre à la formule $C^{20}H^{16}$. En effet, son chlorhydrate est isomérique avec le dichlorhydrate, $C^{20}H^{16}$, $2HCl$; et son hydrate semble également isomérique avec celui du térébenthène. La densité de vapeur du copahène est inconnue. D'après ces faits, on voit que l'étude de ce carbure réclame de nouvelles recherches; car son point d'ébullition conduirait à le regarder comme un polymère du térébenthène; tandis que ses combinaisons le feraient envisager comme un isomère de la même substance. Peut-être change-t-il d'état moléculaire en entrant en combinaison.

Disons encore que l'essence de térébenthine du commerce renferme une petite quantité de carbures isomériques, mais volatils vers 250 degrés comme ceux des essences de cubèbe et de copahu (1). Ils se distinguent par la valeur et par le signe de leur pouvoir rotatoire, lequel est dextrogyre.

Pour compléter l'étude de ces états polymériques, il reste à parler du caoutchouc et de la gutta-percha. Ces deux substances sont constituées en grande partie par des carbures d'hydrogène isomériques avec le térébenthène. Ces carbures sont solides; ils ne peuvent être distillés sans décomposition. Celui que renferme la gutta-percha possède le pouvoir rotatoire, et il en est probablement de même du carbure contenu dans le caoutchouc. Les divers carbures d'hydrogène dont il s'agit sont modifiés d'une manière analogue au térébenthène par le fluorure de bore, par les acides et, sans doute aussi, par la chaleur. Les propriétés du caoutchouc vulcanisé semblent précisément devoir être attribuées, au moins en partie, à de telles modifications. En résumé, les carbures qui se rencontrent dans le caoutchouc et dans la gutta-percha, ou qui dérivent de leur altération, représentent des états polymériques d'un ordre fort élevé relativement au térébenthène et à ses isomères.

On ne sait encore reproduire par l'art ni le cubébène, ni le copahène, ni les carbures du caoutchouc et de la gutta-percha; mais il est bon de rappeler ici que certains carbures artificiels, analogues au cubébène et au copahène par leur volatilité,

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XL, p. 30; 1854.

prennent toujours naissance en petite quantité par le fait des modifications que l'essence de térébenthine éprouve sous l'influence de la chaleur et sous celle des acides. On obtient également par l'action des acides des polymères à peu près fixes, solides ou presque solides et comparables avec ceux du caoutchouc et de la gutta-percha.

Tous ces faits semblent de nature à jeter quelque jour sur la formation artificielle des essences et des carbures naturels polymériques avec l'essence de térébenthine.

II. *Styrolène.*

A côté des modifications polymériques éprouvées par le térébenthène et par ses isomères, il est nécessaire de ranger celles qu'éprouve le styrolène (1), $C^{16}H^{8}$.

Ce corps est susceptible d'être transformé en un carbure polymérique sous l'influence de la chaleur, dans des conditions analogues à celles qui métamorphosent le térébenthène. Le métastyrolène ainsi formé est d'autant plus intéressant, qu'il fournit des dérivés particuliers et qu'il peut cependant revenir à l'état primitif, c'est-à-dire à celui de styrolène.

Pour obtenir le métastyrolène, il suffit de chauffer le styrolène à 200 degrés dans un tube scellé à la lampe. La même métamorphose s'effectue à 100 degrés dans l'espace de quelques jours. Voici quels changements s'opèrent dans ces circonstances : le styrolène était un liquide mobile, doué d'une odeur aromatique, soluble dans l'alcool, miscible avec l'éther, enfin volatil à 146 degrés. On obtient à la place une substance résineuse, dure, presque solide, inodore, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther, absolument fixe à la température ordinaire : c'est le métastyrolène. Traité par l'acide nitrique, il fournit un dérivé nitré tout à fait distinct du styrolène nitré.

Il suffit de distiller le métastyrolène pour le transformer de nouveau en styrolène.

Peut-être pourrait-on rattacher ces propriétés du styrolène à celles des carbures alcooliques ; car sa composition est la même

(1) Blyth et Hofmann, dans le Rapport annuel présenté en 1846 par Berzelius, traduction française, p. 375.

que celle du carbure d'hydrogène qui dériverait par déshydratation d'un alcool xylénique, $C^{16}H^{10}O^2$. A la vérité, cet alcool est encore inconnu; mais son existence est probable, puisqu'il est compris parmi les homologues des alcools benzylique et cyménique (1).

Sa composition donne encore lieu à d'autres rapprochements : en effet il existe quatre carbures d'hydrogène dont la formule répond au même rapport numérique, à savoir celui de 2 équivalents de carbone pour 1 équivalent d'hydrogène, $C^{2n}H^n$.

Ce sont le quadricarbure d'hydrogène gazeux	C^4H^2
la benzine	$C^{12}H^6$
le styrolène	$C^{16}H^8$
et le rétinolène	$C^{32}H^{16}$

Mais pour être autorisé à ramener de telles coïncidences de formules à l'idée de polymérie, il serait nécessaire d'établir entre les corps qui y donnent lieu, des liens expérimentaux déduits de la réciprocité ou de l'identité des métamorphoses.

III. *Carbures* $C^{2n}H^{2n}$.

1. L'étude des modifications polymériques éprouvées par les carbures d'hydrogène qui répondent à la formule $C^{2n}H^{2n}$, comprend des faits non moins nombreux que celle des carbures qui répondent à la formule $C^{20}H^{16}$; mais elle est bien moins avancée. Elle est d'ailleurs plus difficile à définir, en raison de l'absence du pouvoir rotatoire dans la plupart de ces carbures.

Ces modifications ont lieu surtout sous l'influence du contact des acides et des chlorures métalliques. On n'a point cherché à les provoquer par l'action de la chaleur; mais, par compensation, on les a observées dans les conditions de l'état naissant, c'est-à-dire dans des circonstances dont on n'a pas encore étudié l'influence vis-à-vis des carbures $C^{20}H^{16}$, en tant que génératrice de carbures polymériques.

(1) Dans le premier volume on a rapproché le styrolène de la benzine et du formène; mais c'était là un rapprochement provisoire. Les états isomériques que peut affecter le styrolène tendent plutôt à le faire regarder comme analogue aux carbures alcooliques. En effet, ce caractère d'isomérie appartient très-souvent aux carbures alcooliques et il ne se présente presque jamais dans l'étude des carbures comparables au formène.

trouve conservée. Tels sont notamment le mésitène binitré.................................... $C^{18}H^{10}(AzO^4)^2$
le mésitène trinitré...................... $C^{18}H^9(AzO^4)^3$
le mésitène trichloré..................... $C^{18}H^9Cl^3$
le mésitène tribromé..................... $C^{18}H^9Br^3$
tous corps cristallisés et bien définis.

Avec le premier, on forme encore un alcali, $C^{18}H^{12}(AzO^4)Az$, corps cristallisé capable de produire à son tour des sels définis :

$$C^{18}H^{12}(AzO^4)Az, HCl; \quad 3C^{18}H^{12}(AzO^4)Az, PO^5, 3HO, \text{etc.}$$

On ne sait pas revenir du mésitène à l'acétone générateur: on ne sait pas davantage jusqu'à quel point les dérivés du mésitène, dans lesquels ce polymère fonctionne avec son équivalent propre, conservent leur équivalent dans la suite progressive des transformations définies qu'on peut leur faire subir. Enfin l'on ignore également s'ils finissent par aboutir à des composés déjà connus, appartenant à d'autres séries générales et dont l'équivalent renfermerait une proportion de carbone supérieure à celle de l'acétone générateur. Ainsi, par exemple, on n'a pas établi si le mésitène, $C^{18}H^{12}$, oxydé convenablement, peut fournir de l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$, ou de l'acide valérique, $C^{10}H^{10}O^4$, ou de l'acide succinique, $C^8H^6O^8$, c'est-à-dire des corps compris dans d'autres séries et dont l'équivalent est plus riche en carbone que l'acétone primitive, $C^6H^6O^2$; ou bien si, par la destruction du mésitène, on retombe nécessairement sur l'acétone et sur ses dérivés. Dans ce dernier cas, les 3 équivalents que l'on peut concevoir condensés dans le mésitène se sépareraient les uns des autres tout d'une pièce et fourniraient chacun des dérivés correspondants à la molécule simple. A la vérité, on a supposé quelquefois que le mésitène pouvait être identique avec le cumène, carbure isomère qui fournit des dérivés appartenant à la série benzoïque. Mais cette identité ne paraît pas être réelle. Dès lors l'identité des dérivés des deux carbures aurait besoin d'être démontrée par des preuves rigoureuses et développées. Non qu'elle soit impossible à priori; mais son importance est trop grande au point de vue synthétique pour être admise sans une discussion approfondie.

L'un de ces deux carbures est liquide, visqueux, doué d'une densité égale à 0,921 et volatil à 280 degrés. L'autre est cristallisé, dur, fusible à 110 degrés, volatil à 260 degrés; sa densité est égale à 0,980.

On n'a cherché ni à étudier les combinaisons de ces divers carbures, de façon à déterminer leur équivalent avec certitude, ni à revenir de ces carbures polymériques jusqu'au gaz oléfiant qui peut être envisagé comme leur générateur, ou tout au moins jusqu'aux dérivés du gaz oléfiant.

Leurs dérivés propres sont également inconnus, à moins que l'on ne veuille comprendre sous ce nom divers autres carbures moins hydrogénés que le gaz oléfiant, et qui se produisent en petite quantité aux dépens de l'alcool soumis à des actions déshydratantes. De tels carbures ont été particulièrement signalés dans les produits de la réaction du chlorure de zinc sur l'alcool (1), et dans l'huile douce de vin qui prend naissance sous l'influence d'un excès d'acide sulfurique (2). La formation de ces nouveaux carbures peut être attribuée, soit à la métamorphose des polymères précédents, soit à une action directe exercée sur le gaz oléfiant primitif. On n'a point examiné leurs réactions, ni cherché à les transformer de nouveau, soit dans le gaz oléfiant, soit dans ses dérivés normaux.

4. Voici quelques détails sur les carbures polymères de l'amylène (3) :

L'alcool amylique, distillé avec de l'acide sulfurique ou avec du chlorure de zinc, fournit à la fois de l'amylène, $C^{10}H^{10}$, volatil à 35 degrés; du paramylène, $C^{20}H^{20}$, volatil vers 160 degrés, et dont la vapeur est deux fois aussi condensée; et du métamylène, $C^{40}H^{40}$, volatil vers 320 degrés, et dont la vapeur est quatre fois aussi condensée.

Les dérivés de ces carbures n'ont pas été étudiés et leur équivalent n'a point été déterminé directement par la formation de combinaisons correspondantes à chacun d'eux. On ne sait pas

---

(1) MASSON, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXIX, p. 255; 1838. Ce savant signale aussi la formation corrélative d'un carbure plus hydrogéné.

(2) *Voir* BERZELIUS, *loco citato*.

(3) BALARD, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XII, p. 324; 1844.

davantage revenir de ces carbures, soit à l'amylène ou à l'alcool amylique générateur, soit aux dérivés normaux de cet alcool.

Cependant ce sont là des recherches tout à fait essentielles, en raison du jour qu'elles jetteront sur la constitution véritable des composés organiques. Pour en montrer tout l'intérêt, il suffira de rappeler qu'il existe une série très-générale de corps représentés par une composition équivalente, et qui semblent liés les uns aux autres par des relations analogues à celle de la polymérie.

5. C'est la série des carbures d'hydrogène $C^{2n}H^{2n}$, qui renferment un nombre égal d'équivalents de carbone et d'hydrogène : tels sont le gaz oléfiant.......... C^4H^4
le propylène.......... C^6H^6
le butylène.......... C^8H^8
l'amylène.......... $C^{10}H^{10}$
l'éthalène.......... $C^{32}H^{32}$
etc.

D'après leurs propriétés, leur densité de vapeur et leur équivalent, tous ces carbures pourraient être regardés comme fournis par la condensation successive d'une seule et même molécule. Or ils conservent cet équivalent condensé dans toutes leurs réactions, et ne peuvent pas être métamorphosés directement les uns dans les autres.

C'est ainsi qu'ils s'unissent, sans se dédoubler, aux éléments de l'eau, pour former des alcools.......... $C^{2n}H^{2n+2}O^2$
à l'acide chlorhydrique, pour former des éthers.......... $C^{2n}H^{2n+1}Cl$
à l'acide sulfurique, pour former des acides complexes.......... $C^{2n}H^{2n+2}O^2S^2O^6$
aux oxacides (par voie indirecte), pour former des éthers.......... $C^{2n}H^{2n}$ + Oxacide
à l'ammoniaque (par voie indirecte), pour former des alcalis.......... $C^{2n}H^{2n+3}Az$
au chlore et aux éléments halogènes, pour former des chlorures.......... $C^{2n}H^{2n}Cl^2$
à l'oxygène (par voie indirecte), pour former des aldéhydes.......... $C^{2n}H^{2n}O^2$
et pour former des acides.......... $C^{2n}H^{2n}O^4$
etc.

Non-seulement ils présentent de telles relations dans leurs combinaisons, mais leur génération même pourrait être rattachée à la polymérie, produite sous l'influence de l'état naissant. En effet, si l'on ne sait pas les obtenir directement par la condensation de quelqu'un d'entre eux, cependant on réussit à les engendrer simultanément par la réaction du carbone et de l'hydrogène naissant : il suffit de réaliser une semblable réaction dans la distillation sèche des matières organiques. C'est même sur cette formation simultanée des carbures $C^{2n}H^{2n}$, au moyen du carbone et de l'hydrogène naissant, que reposent les synthèses exposées dans le Livre Ier.

La production simultanée des divers alcools correspondants aux plus simples de ces carbures, tels que l'alcool ordinaire.................................... $C^4 H^6 O^2$
l'alcool propylique........................... $C^6 H^8 O^2$
l'alcool butylique........................... $C^8 H^{10} O^2$
l'alcool amylique........................... $C^{10} H^{12} O^2$
dans la fermentation des sucres, paraît se rattacher au même ordre d'idées. Mais tout ceci réclame des épreuves nouvelles, plus directes et plus décisives.

§ 3.

ALCOOLS ET PRINCIPES SUCRÉS.

On ne connaît aucun exemple de polymérie parmi les alcools eux-mêmes; mais il paraît nécessaire de recourir à la polymérie pour expliquer la formation de plusieurs de leurs dérivés et surtout celle de quelques-uns des corps qui s'obtiennent par déshydratation. Un résultat de ce genre vient d'être établi dans les pages précédentes par l'étude des carbures alcooliques. On peut également rapporter à la même catégorie de phénomènes la formation de certains produits d'une déshydratation incomplète, lesquels dérivent de plusieurs équivalents d'alcool. Ces produits pourraient d'ailleurs être rattachés à des générateurs réels ou virtuels, polymériques avec les dérivés normaux des alcools eux-mêmes.

Tel est le cas de quelques-uns des dérivés pyrogénés et humoïdes des sucres, lesquels renferment jusqu'à $96 = 8.12$ équi-

valents de carbone. Tels sont surtout les corps oléagineux que fournit l'alcool méthylique, chauffé pendant quelques heures entre 300 et 360 degrés dans un vase scellé; ce dernier fait est surtout décisif, parce qu'il s'agit d'un alcool monoatomique.

On n'a cherché ni à former des dérivés particuliers avec ces composés plus condensés que leur générateur, ni à reproduire ce dernier par leur métamorphose.

Ce sont là pourtant des problèmes fort importants, si l'on en juge par la présence des substances humiques au sein du sol arable, parmi les matières dont la végétation tire certains de ses éléments les plus essentiels.

§ 4.

ALDÉHYDES.

C'est dans l'étude des aldéhydes que la polymérie trouve ses applications les plus nombreuses et les mieux étudiées.

On signalera surtout ici les polymères de l'aldéhyde ordinaire, qui peut servir de type aux aldéhydes $C^{2n}H^{2n}O^2$, et ceux de l'aldéhyde benzoïque, qui peut servir de type aux aldéhydes moins hydrogénés.

I. *Aldéhyde ordinaire.*

1. L'aldéhyde ordinaire, abandonné au contact des acides étendus et surtout de l'acide sulfureux (1), se change spontanément en *élaldéhyde*, $C^{12}H^{12}O^6$. L'élaldéhyde est une substance cristallisée, fusible à 10 degrés, peu soluble dans l'eau; son point d'ébullition est situé à 120 degrés, et sa densité de vapeur est triple de celle de l'aldéhyde.

L'élaldéhyde se distingue également de l'aldéhyde par ses propriétés chimiques. En effet, il n'est pas détruit par la po-

---

(1) Sur les états polymériques de l'aldéhyde, *voir* LIEBIG, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LIX, p. 297; 1835. — FEHLING, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXVII, p. 319; 1838. — WEIDENBUSCH, même Recueil, t. LXVI, p. 155; 1848. — GEUTHER et CARTMELL, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXII, p. 18; 1859.

Ces derniers savants identifient l'élaldéhyde avec le paraldéhyde, autre modification de l'aldéhyde qui jusqu'ici avait été regardée comme distincte.

tasse; il ne réduit pas les sels d'argent de la même manière que l'aldéhyde; il s'oxyde bien plus difficilement sous l'influence de l'air; enfin il ne s'unit pas avec l'ammoniaque.

On ne sait pas si l'élaldéhyde fournit des dérivés spéciaux, renfermant comme lui 12 équivalents de carbone.

Il paraît que ce corps, distillé avec une trace d'acide (1) sulfurique, revient à l'état d'aldéhyde, fait essentiel et qui réclame une étude nouvelle.

Il en est de même des résultats relatifs au *métaldéhyde*, autre polymère qui se produit lorsque l'aldéhyde est conservé pendant longtemps dans des tubes scellés. Le métaldéhyde est cristallisé, insipide, insoluble dans l'eau. Chauffé à 120 degrés, il se sublime sans fondre et se condense en flocons et en aiguilles légères. Ses dérivés sont inconnus, et l'on n'a point cherché à le métamorphoser de nouveau en aldéhyde.

2. A côté des polymères précédents, on doit peut-être ranger plusieurs composés qui dérivent par une filiation régulière de 3 équivalents d'aldéhyde condensés en un seul. Telle est la thialdine, substance qui se produit en traitant l'aldéhyde par le sulfhydrate d'ammoniaque :

$$C^{12}H^{13}AzS^4 = 3C^4H^4O^2 + AzH^3 + 4HS - 6HO.$$

La thialdine, en perdant son soufre sous l'influence de l'oxyde d'argent, régénère l'aldéhyde, c'est-à-dire qu'elle rentre dans le type primitif.

Ce composé et les substances analogues doivent-ils être rapportés à un générateur polymérique de l'aldéhyde et représenté par un équivalent triple? ou bien dérivent-ils directement de l'aldéhyde, indépendamment de toute considération de polymérie véritable? C'est un point qui demeure indécis jusqu'à présent, en l'absence d'expériences poursuivies dans une direction convenable.

3. On pourrait rattacher au même ordre de faits la formation de la quinoléine, $C^{18}H^7Az$, aux dépens de la thialdine (2); mais cette formation n'est pas démontrée avec certitude. En effet l'alcali que l'on a assimilé à la quinoléine n'a été ni analysé,

(1) Ce fait n'a été signalé que pour le paraldéhyde.

(2) Liebig et Wöhler, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXI, p. 5; 1847.

ni étudié dans ses métamorphoses. En raison de son importance même, ce fait réclame une vérification plus approfondie.

La formation des composés tricondensés permettra peut-être de rattacher à l'aldéhyde un carbure d'hydrogène qui en est en apparence bien éloigné, à savoir la benzine, $C^{12}H^6$. Cette substance présente, en effet, la composition du carbure d'hydrogène correspondant à l'aldéhyde déshydraté :

$$3(\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} - H^2O^2) = \underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^6},$$

relation d'autant plus intéressante, que la benzine forme un trichlorure, $C^{12}H^6Cl^6$, renfermant dans son équivalent trois fois autant de chlore que le chlorure d'éthylène. L'existence du mésitène, $C^{18}H^{12}$, carbure dérivé par déshydratation de 3 équivalents d'acétone, $C^6H^6O^2$, donne à ce rapprochement quelque vraisemblance. Remarquons d'ailleurs que la benzine se produit en même temps que l'aldéhyde, dans la décomposition de l'alcool sous l'influence d'une température rouge. Si on pouvait l'obtenir au moyen de l'aldéhyde, et par une réaction plus directe et plus régulière, on aurait réussi à démontrer que la polymérie permet de passer d'un composé déterminé à un autre composé plus compliqué; ce dernier étant tel, que son équivalent, une fois acquis, se conserverait dans tous ses dérivés.

4. C'est à côté des modifications de l'aldéhyde que l'on doit ranger celles du chloral, $C^4HCl^3O^2$, substance qui se produit aux dépens du chlore traité par l'alcool. Sans discuter si le chloral est de l'aldéhyde trichloré, comme on l'a admis en général, ou bien si c'est de l'éther glycolique trichloré, ce qui est plus vraisemblable, il suffira de dire ici que le chloral, abandonné à lui-même, dans un tube scellé, éprouve une modification polymérique (1). Il était liquide, fluide, odorant, soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, volatil à 94 degrés. Il devient solide, presque inodore, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, et il peut être chauffé bien au-dessus de 100 degrés sans entrer en ébullition. Cependant, si

(1) REGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXI, p. 400; 1839.

on le porte à 180 degrés, il reprend l'état de chloral soluble en se volatilisant.

Les dérivés de ce polymère sont à peu près inconnus.

II. *Aldéhyde benzoïque.*

1. L'aldéhyde benzoïque, $C^{14}H^6O^2$, peut également éprouver des modifications moléculaires intéressantes.

Le plus remarquable est un composé polymère cristallisé, la benzoïne (1), dont l'équivalent est double de celui de l'aldéhyde benzoïque :

$$C^{28}H^{12}O^4 = 2\,C^{14}H^6O^2.$$

La benzoïne, distillée à travers un tube rouge, reprend l'état d'aldéhyde benzoïque.

La benzoïne se rencontre parfois dans l'essence naturelle. Elle se produit sous l'influence de la potasse; mais on l'obtient surtout rapidement au contact d'une solution de cyanure de potassium (2).

Cette même benzoïne conserve son équivalent sans se dédoubler dans un certain nombre de ses dérivés. En effet, oxydée par le chlore et par l'acide nitrique, elle perd 2 équivalents d'hydrogène, et fournit du *benzile*, $C^{28}H^{10}O^4$ (3) :

$$\underset{\text{Benzoïne}}{C^{28}H^{12}O^4} + Cl^2 = \underset{\text{Benzile.}}{C^{28}H^{10}O^4} + 2\,HCl.$$

Le benzile, à son tour, peut fixer les éléments de l'eau et se convertir en acide benzilique, $C^{28}H^{12}O^6$:

$$C^{28}H^{10}O^4 + KO,\,HO = C^{28}H^{11}KO^6.$$

Ce même acide s'obtient directement (4), en faisant bouillir la benzoïne avec une dissolution alcoolique de potasse :

$$\underset{\text{Benzoïne.}}{C^{28}H^{12}O^4} + KO,\,HO = \underset{\text{Benzilate.}}{C^{28}H^{11}KO^6} + H^2.$$

(1) Liebig et Wöhler, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LI, p. 302; 1832.

(2) Zinin, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXXIV, p. 186; 1840.

(3) Laurent, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LIX, p. 402; 1835. — Zinin, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXXIV, p. 190; 1840.

(4) Liebig, *Traité de Chimie organique*, édition française, t. I, p. 270; 1841. — Zinin, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXXI, p. 329; 1839.

Le benzile s'unit également à l'acide cyanhydrique. Il forme avec l'ammoniaque divers amides plus ou moins compliqués.

La benzoïne elle-même forme des amides polymériques avec ceux de l'aldéhyde benzoïque.

2. C'est à côté de ces composés, dérivés par condensation de 2 équivalents d'aldéhyde benzoïque, que l'on doit placer le stilbène, $C^{28}H^{12}$. Ce carbure s'obtient par la décomposition du benzylal disulfhydrique. Sa formule représente 4 volumes de vapeur : il forme directement un chlorure, $C^{28}H^{12}Cl^2$. De ce dernier, dérivent à leur tour le stilbène chloré, $C^{28}H^{11}Cl$, et son chlorure, $C^{28}H^{11}Cl^3$. L'acide nitrique bouillant change le stilbène en acide stilbique nitré, $C^{28}H^9(AzO^4)O^8$. Enfin, l'acide chromique l'oxyde violemment, en régénérant l'aldéhyde benzoïque ; ce qui complète le cycle des métamorphoses.

3. On ne connaît point de polymère qui résulte directement de la condensation de 3 équivalents d'aldéhyde benzoïque; mais il existe plusieurs corps qui dérivent de 3 équivalents de ce même aldéhyde et qui se rattachent peut-être à un générateur polymère et tricondensé.

Tel est, par exemple, le dérivé ammoniacal le plus important de l'aldéhyde benzoïque, l'hydrobenzamide :

$$\underset{\text{Benzylal.}}{3\,C^{14}H^6O^2} + 2\,AzH^3 - 3\,H^2O^2 = \underset{\text{Hydrobenzamide.}}{C^{42}H^{18}Az^2}.$$

Traité par les alcalis, l'hydrobenzamide régénère aisément l'aldéhyde benzoïque.

Sous l'influence de la potasse bouillante ou d'une température de 120 degrés, il donne naissance à un nouvel isomère, doué d'une fonction alcaline et appelé *amarine*. L'équivalent de cet alcali se conserve dans ses sels et, jusqu'à un certain point, dans ses dérivés. Cependant l'amarine, traitée par les agents oxydants, reproduit l'acide benzoïque, c'est-à-dire un corps avec lequel il est facile de reformer ensuite l'aldéhyde générateur.

En résumé, l'aldéhyde benzoïque peut fournir des composés plus condensés, renfermant 2 et 3 fois autant d'équivalents de carbone dans leur formule ; et ces composés peuvent s'oxyder, se chlorurer, se combiner, sans se dédoubler, et en formant des dérivés nouveaux dont l'équivalent en carbone est aussi élevé

que celui des corps générateurs. Mais aucun de ces composés n'a fourni jusqu'à présent de dérivé identique avec une substance déjà connue, plus compliquée que l'aldéhyde benzoïque et comprise dans une série générale différente. Bien plus, la destruction de ces substances polymères et de leurs dérivés, dans tous les cas où elle a été poursuivie assez loin, permet, en général, de revenir à l'aldéhyde ou à l'acide benzoïque.

§ 5.

ACÉTONES.

Les acétones donnent naissance à des phénomènes de polymérie comparables à ceux des aldéhydes. Ces phénomènes ont été peu étudiés dans les acétones eux-mêmes. Mais on les observe dans plusieurs de leurs dérivés, et c'est ainsi que l'on peut expliquer comment la condensation de ces derniers est parfois supérieure à celle de leurs générateurs. Sans revenir sur les corps dérivés par déshydratation de plusieurs équivalents d'acétone (1), et dont la formation semble se rattacher à des considérations de cette nature, on va signaler l'un des faits qui caractérisent le plus nettement les phénomènes de polymérie dans l'étude des acétones, à savoir l'existence du mésitène, $C^{18}H^{12}$.

Ce carbure d'hydrogène dérive de l'acétone par déshydratation; son équivalent renferme trois fois autant de carbone que celui du corps générateur (2) :

$$\underset{\text{Mésitène.}}{C^{18}H^{12}} = 3(\underset{\text{Acétone.}}{C^6H^6O^2} - \underset{\text{Eau.}}{H^2O^2}),$$

c'est-à-dire que le mésitène peut être assimilé à un polymère du carbure C^6H^4.

On l'obtient en distillant l'acétone avec la moitié de son volume d'acide sulfurique. C'est un carbure volatil vers 160 degrés. Son équivalent est déterminé par la densité de sa vapeur et par l'étude de ses dérivés. En effet, il fournit divers composés, dans lesquels la proportion de carbone du mésitène se

(1) T. I, p. 294.

(2) HOFMANN, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 122; 1849.

trouve conservée. Tels sont notamment le mésitène binitré .... $C^{18}H^{10}(AzO^4)^2$
le mésitène trinitré........................ $C^{18}H^9(AzO^4)^3$
le mésitène trichloré .... $C^{18}H^9Cl^3$
le mésitène tribromé....................... $C^{18}H^9Br^3$
tous corps cristallisés et bien définis.

Avec le premier, on forme encore un alcali, $C^{18}H^{12}(AzO^4)Az$, corps cristallisé capable de produire à son tour des sels définis :

$$C^{18}H^{12}(AzO^4)Az, HCl; \quad 3C^{18}H^{12}(AzO^4)Az, PO^5, 3HO, \text{etc.}$$

On ne sait pas revenir du mésitène à l'acétone générateur; on ne sait pas davantage jusqu'à quel point les dérivés du mésitène, dans lesquels ce polymère fonctionne avec son équivalent propre, conservent leur équivalent dans la suite progressive des transformations définies qu'on peut leur faire subir. Enfin l'on ignore également s'ils finissent par aboutir à des composés déjà connus, appartenant à d'autres séries générales et dont l'équivalent renfermerait une proportion de carbone supérieure à celle de l'acétone générateur. Ainsi, par exemple, on n'a pas établi si le mésitène, $C^{18}H^{12}$, oxydé convenablement, peut fournir de l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$, ou de l'acide valérique, $C^{10}H^{10}O^4$, ou de l'acide succinique, $C^8H^6O^8$, c'est-à-dire des corps compris dans d'autres séries et dont l'équivalent est plus riche en carbone que l'acétone primitive, $C^6H^6O^2$; ou bien si, par la destruction du mésitène, on retombe nécessairement sur l'acétone et sur ses dérivés. Dans ce dernier cas, les 3 équivalents que l'on peut concevoir condensés dans le mésitène se sépareraient les uns des autres tout d'une pièce et fourniraient chacun des dérivés correspondants à la molécule simple. A la vérité, on a supposé quelquefois que le mésitène pouvait être identique avec le cumène, carbure isomère qui fournit des dérivés appartenant à la série benzoïque. Mais cette identité ne paraît pas être réelle. Dès lors l'identité des dérivés des deux carbures aurait besoin d'être démontrée par des preuves rigoureuses et développées. Non qu'elle soit impossible à priori; mais son importance est trop grande au point de vue synthétique pour être admise sans une discussion approfondie.

§ 6.

COMPOSÉS CYANIQUES.

1. Les composés cyaniques fournissent quelques-uns des exemples les plus connus et les mieux définis de condensations polymériques. En effet on observe des phénomènes de cet ordre dans le cyanogène, dans les cyanures, dans les cyanates et jusque dans les éthers cyanhydriques. Voici les faits.

2. *Cyanogène.* — La décomposition du cyanure de mercure produit, en même temps que le gaz cyanogène, C^2Az, un composé fixe polymérique, le paracyanogène. On n'a pas étudié suffisamment les dérivés de cette substance : peut-être sont-ils liés avec quelques-unes des substances qui vont être indiquées.

3. *Cyanures.* — Les cyanures complexes, tels que les ferrocyanures, les ferricyanures, les manganocyanures, etc., si remarquables par la dissimulation de l'un des métaux générateurs, peuvent être regardés comme produits en vertu d'une sorte de condensation polymérique. Cependant, pour démontrer qu'il en est vraiment ainsi, il faudrait les dériver directement d'un générateur polymérique connu à l'état de liberté.

4. *Cyanates.* — On trouve des exemples non douteux d'une telle condensation dans l'acide cyanurique $C^6Az^3H^3O^6$, comparé à l'acide cyanique, C^2AzHO^2.

Ces deux acides offrent la même composition; mais l'équivalent de l'un est triple de l'équivalent de l'autre. L'acide cyanique est monobasique, et l'acide cyanurique tribasique; le caractère qui les distingue persiste donc dans leurs combinaisons.

D'ailleurs l'acide cyanique est susceptible de se modifier spontanément, lorsqu'il est isolé; et il fournit précisément l'acide cyanurique :

$$3\,C^2AzHO^2 = C^6Az^3H^3O^6\,;$$

réciproquement, l'acide cyanurique, étant distillé, régénère l'acide cyanique.

A la polymérie des acides précédents, répond celle de leurs dérivés : non-seulement les cyanurates et les éthers cyanuriques sont polymères avec les cyanates et les éthers cyaniques;

fondant sur ces caractères, on reconnaît que les carbures $C^{20}H^{16}$ existent dans la nature sous une variété d'états isomériques presque illimitée, et que l'art peut augmenter encore.

Tels sont, parmi les principes naturels, les carbures d'hydrogène contenus dans les essences de térébenthine, de citron, de bergamote, d'orange, de néroli, de basilic, d'élémi, de bouleau, de girofle, de poivre, de carvi, de persil, d'*Athamanta oreoselinum*, d'*Anthemis nobilis*, de *Dryobalanops camphora*, de romarin, d'aspic, de lavande, etc., etc. (1).

Tels sont, parmi les principes artificiels, les pyrolènes, le térébène, les camphènes, le terpilène, etc., tous corps obtenus par les modifications isomériques du térébenthène et des autres carbures naturels.

Il est digne de remarque que les carbures produits par les végétaux d'un même groupe naturel ne sont pas nécessairement identiques; ainsi, par exemple, l'essence du pin maritime et l'essence du pin austral sont isomériques, mais non identiques. Bien plus : un même végétal peut produire à la fois plusieurs carbures isomères, comme le montre l'étude de l'essence du pin maritime.

2. Voici quelles différences physiques et chimiques ont été observées dans l'étude de ces carbures isomères.

Leur odeur les distingue tout d'abord, même pour les sens de l'observateur le moins exercé. Leur densité varie entre 0,84 et 0,87; leur point d'ébullition, entre 160 et 180 degrés. Leurs indices de réfraction et leurs chaleurs spécifiques présentent également de petites diversités. Mais c'est surtout le pouvoir rotatoire qui accuse d'énormes différences : il peut varier de signe et de valeur dans des limites qui comprennent plus de 150 degrés; il peut même disparaître complétement. Un caractère si tranché permet d'établir sur une base solide la distinction de ces carbures : sans lui, elle ne reposerait que sur des diversités en apparence légères dans l'odeur, les réactions, la densité, etc., diversités que l'on a été souvent tenté de rapporter à quelques traces accidentelles de principes étrangers.

3. C'est surtout en s'aidant des pouvoirs rotatoires que l'on

(1) Sur la nomenclature de ces carbures d'hydrogène, *voir* le paragraphe 5

réactions de deux corps; et, en même temps, distinction de certaines propriétés physiques et chimiques permanentes que ces corps conservent en traversant leurs combinaisons ou au moins quelques-unes d'entre elles.

Aux caractères précédents, s'ajoute en général l'identité de la fonction chimique. Néanmoins, il existe quelques composés isomères qui diffèrent par la fonction qu'ils remplissent, l'un d'eux étant un acide et l'autre un aldéhyde : tels sont l'aldéhyde salicylique et l'acide benzoïque; l'un étant un alcool et l'autre un phénol : tels sont l'alcool benzylique et le phénol crésylique; ou bien enfin, l'un étant un sel ammoniacal et l'autre un amide : tels sont le cyanate d'ammoniaque et l'urée, etc. Mais il est vraisemblable que la différence entre ces corps doués de fonctions différentes finira par s'expliquer par des considérations empruntées à la métamérie.

2. Entre les corps isomères qui possèdent la même fonction, les différences s'établissent par les caractères chimiques et par les caractères physiques. Commençons par ces derniers.

Les différences physiques qui définissent les corps isomériques peuvent s'observer dans toutes leurs propriétés. Elles sont principalement relatives à l'état solide ou liquide à une même température, à la densité sous ces deux états, au point d'ébullition, au coefficient de dilatation, à la chaleur spécifique, à la chaleur latente de fusion et de vaporisation, à l'indice de réfraction, au sens et à la valeur du pouvoir rotatoire, enfin à la forme cristalline. La forme cristalline et le pouvoir rotatoire sont particulièrement précieux pour définir avec précision les principes isomères : ce sont les caractères physiques qui varient le plus d'un corps à l'autre et qui en spécifient le mieux l'individualité. Malheureusement la forme cristalline ne peut pas toujours être observée et le pouvoir rotatoire manque dans beaucoup de corps isomères. Au contraire les différences de densité, de point d'ébullition, d'indice de réfraction, etc., peuvent toujours être recherchées; mais elles sont souvent faibles ou même insignifiantes, comme il arrive dans l'étude des carbures représentés par la formule $C^{20}H^{16}$.

Rappelons enfin que l'action des corps isomères sur nos organes, c'est-à-dire leur odeur, leur saveur, leurs propriétés

parvient, en effet, en neutralisant par un carbonate alcalin la térébenthine, c'est-à-dire le suc résineux du *Pinus maritima*, puis en distillant cette substance dans le vide, à la température d'un bain-marie. On prévient ainsi toute espèce d'altération, soit de la part de la chaleur, soit de la part des acides, soit enfin de la part de l'oxygène de l'air, et on isole le carbure d'hydrogène dans l'état même sous lequel il a été engendré par la végétation et avec tous les caractères d'un principe défini. Les procédés auxquels on a recours pour obtenir un tel résultat constituent une méthode générale, applicable à l'extraction de tous les principes organiques volatils.

4. L'étude des divers carbures naturels isomères, poussée jusqu'à ce terme, le seul qui soit définitif, offrirait un grand intérêt. Non-seulement elle permettrait un examen plus précis des principes naturels et des conditions dans lesquelles ils prennent naissance, mais encore elle conduirait à aborder un grand nombre d'autres questions fort importantes. C'est par cette voie notamment que l'on pourra décider si ces carbures isomères se réduisent à un petit nombre d'espèces définies, liées entre elles par certaines relations de symétrie, ou bien si, au contraire, la multitude de ces carbures isomères et définis est illimitée, conclusion qui serait plus conforme à la physionomie apparente du phénomène. La solution rigoureuse de cette question aurait une importance extrême au point de vue des théories moléculaires, particulièrement en ce qui touche l'invariabilité de la structure et de la disposition relative des groupements atomiques correspondants à un équivalent déterminé.

5. A la diversité des propriétés physiques des carbures $C^{20}H^{16}$ répondent certaines variations non moins caractéristiques dans leurs combinaisons et dans leurs réactions chimiques. Ainsi l'essence de térébenthine et l'essence de citron s'unissent à l'acide chlorhydrique, et forment toutes deux un dichlorhydrate, $C^{20}H^{16}, 2HCl$, et un monochlorhydrate, $C^{20}H^{16}, HCl$, cristallisés. Mais ces combinaisons ne se produisent avec les deux essences, ni dans les mêmes conditions, ni en même abondance. Saturée directement par l'acide gazeux, l'essence de citron fournit du dichlorhydrate; l'essence de térébenthine, du monochlorhydrate. La première ne donne naissance au

eux et distincts les uns des autres : voilà ce qui arrive avec les chlorhydrates de térébenthène.

5°. Ici encore l'isomérie peut subsister dans toutes les combinaisons ou seulement dans quelques-unes. Par exemple, les monochlorhydrates cristallisés des divers isomères du térébenthène sont isomères, comme les carbures dont ils dérivent; tandis que les dichlorhydrates paraissent être identiques, quel que soit le carbure générateur.

On voit par ces exemples combien sont divers les degrés que l'on peut observer dans les conséquences chimiques de l'isomérie. C'est à des causes du même ordre que l'on doit attribuer un grand nombre de réactions et de phénomènes moins nettement définis que les précédents, quoiqu'ils relèvent également de l'isomérie chimique : tels sont notamment les faits observés dans l'étude des corps isomères qui s'attaquent avec une facilité inégale par les mêmes réactifs, comme le montre l'inégale oxydabilité du térébenthène et du camphène par l'air et par l'acide nitrique.

Les corps isomères peuvent conserver leur diversité jusque dans les dérivés qui ne résultent pas d'une combinaison pure et simple entre composés binaires, mais qui tirent leur origine d'une altération plus profonde, c'est-à-dire dans les corps obtenus par oxydation, hydrogénation, etc. C'est ce qui arrive, par exemple, dans l'oxydation de la glucose, comparée à celle de la galactose : la première fournit de l'acide saccharique, tandis que la seconde donne naissance à un acide isomère, l'acide mucique. Mais les faits de cette nature touchent à ceux qui résultent de la métamérie : à proprement parler, ils établissent le passage entre les corps métamères et les corps isomères proprement dits.

Quoi qu'il en soit, l'ensemble des phénomènes qui viennent d'être signalés caractérise assez clairement ce que l'on doit entendre par l'état des corps dans leurs combinaisons. Cet état est essentiellement défini par les relations réciproques de synthèse et d'analyse qui président à la formation et à la décomposition des combinaisons, surtout si l'on y joint l'étude des propriétés des corps générateurs, comparées à celles des composés auxquels ils donnent naissance. On est particulièrement autorisé à dire qu'un principe défini subsiste dans une com-

binaison, toutes les fois qu'il peut être engagé dans cette combinaison, puis en sortir, sans perdre les propriétés spécifiques qui le distinguent des principes isomères aptes à former des combinaisons isomériques.

4. Les développements qui précèdent offrent un double intérêt : ils sont essentiels dans l'étude des phénomènes moléculaires et ils jouent un rôle extrêmement important dans la nature. En effet l'isomérie véritable se rencontre à chaque pas dans l'étude des principes immédiats végétaux et animaux, tels que les sucres et les hydrates de carbone, les essences, les matières azotées analogues à l'albumine, etc. On conçoit dès lors quelle importance les considérations qui s'y rattachent présentent dans la plupart des problèmes de synthèse. Si l'on n'en tient compte, on s'expose, soit à échouer complétement dans ses tentatives, soit à obtenir des corps isomères, au lieu des composés naturels que l'on veut reproduire.

§ 2.

1. Par quelles méthodes peut-on obtenir des composés isomères ? comment peut-on les transformer les uns dans les autres, ou les ramener tous à un même générateur ? Ce sont là des problèmes dont on ne saurait méconnaître l'intérêt. Leur solution méthodique est indispensable pour compléter les cadres réguliers qui comprendront tous les composés organiques et pour aborder avec confiance la formation synthétique des principes isomériques contenus dans les êtres organisés. Malheureusement cette solution est encore peu avancée, faute d'une étude systématique des corps isomères. On va résumer brièvement les quelques faits généraux connus à cet égard.

2. Un corps peut être changé dans un corps isomère :

1°. Par l'action de la chaleur et avec le concours du temps. Il suffit, par exemple, de chauffer à 250 degrés pendant plusieurs heures, l'australène, carbure dextrogyre, pour le transformer en *austrapyrolène*, carbure lévogyre isomérique (1).

(1) *Voir* plus loin les caractères de ces isomères.

L'influence de la chaleur se manifeste également dans les métamorphoses de l'hydrobenzamide : c'est un corps neutre dérivé de l'essence d'amandes amères et dont il a déjà été question. A 150 degrés il devient de l'amarine, alcali isomérique.

2°. Par le contact de certains corps. Le contact de l'acide sulfurique concentré transforme le térébenthène, carbure lévogyre, en *térébène*, carbure privé du pouvoir rotatoire.

De même la maltose se change en glucose ordinaire sous l'influence des acides étendus; l'hydrobenzamide devient de l'amarine au contact de la potasse, etc.

3°. En traversant une combinaison. Citons encore le térébenthène. Ce carbure, traité par le gaz acide chlorhydrique, se change en partie en un monochlorhydrate cristallisé. Décomposant cette combinaison, on en retire un nouveau carbure, le *camphène*, isomérique avec le térébenthène, dont il se distingue par son état cristallisé et par diverses autres propriétés.

Le même térébenthène peut être transformé par d'autres méthodes en dichlorhydrate; puis on décompose ce dernier corps et l'on obtient un carbure nouveau, le *terpilène*, isomérique avec les précédents.

4°. En éprouvant une transformation définie, à la suite de laquelle on cherche à revenir au corps primitif. C'est ce que l'on réalise, par exemple, avec l'acide maléique, placé dans des conditions de déshydratation et d'hydratation alternatives. Il suffit de chauffer cet acide dans un long tube, de façon à le déshydrater sous l'influence de la chaleur et à l'hydrater de nouveau par le fait même de l'eau qui résulte de sa déshydratation, laquelle retombe continuellement sur le corps échauffé. Traité de cette façon, l'acide maléique se transforme dans un corps isomère, l'acide fumarique.

L'acide lactique de la chair musculaire, déshydraté et changé en acide anhydre, puis hydraté de nouveau, donne naissance à un acide isomérique : ce dernier est identique avec l'acide lactique obtenu par fermentation.

C'est encore de la même manière que les deux variétés d'éthylsulfates isomères (1) peuvent être changées réciproque-

(1) T. I, p. 107.

ment l'une dans l'autre. La variété peu stable fournit à 100 degrés l'autre variété. Cette dernière, de son côté, est apte à régénérer l'alcool, et la combinaison ultérieure de l'alcool avec l'acide sulfurique reproduit à son tour la variété instable. Le cercle des métamorphoses se trouve complet dans cet exemple.

Un mécanisme analogue s'applique à tous les cas dans lesquels l'on tâche de ramener les corps isomères à un produit de décomposition commun, quelque soit d'ailleurs ce produit, pour revenir ensuite, par des réactions réciproques, de ce dérivé jusqu'à l'un des principes isomères primitifs.

5°. Au lieu d'agir directement sur un corps tout formé, pour le changer dans son isomère, on peut chercher à produire cette métamorphose dans les conditions de l'état naissant.

C'est ainsi que dans la décomposition de l'acide malique par la chaleur on obtient à volonté l'acide maléique ou l'acide fumarique, ou tous les deux à la fois. Si la déshydratation est brusque, on ne forme guère que de l'acide maléique. Si elle est très-lente, on obtient seulement de l'acide fumarique. Dans des circonstances intermédiaires, les deux acides se produisent simultanément.

Voilà les principales influences auxquelles on peut recourir pour changer un principe donné dans un principe isomérique. Bien que ces influences ne suffisent point pour produire à volonté et d'une manière générale tel ou tel effet déterminé, cependant elles fournissent au problème ses premières limites et elles indiquent en même temps par quelles méthodes générales on peut espérer le résoudre.

3. Pour préciser davantage les idées relativement à l'isomérie proprement dite, on va énumérer succinctement les principaux faits qui s'y rattachent :

1° Dans l'étude des corps simples générateurs des matières organiques;

2°. Dans l'étude des carbures d'hydrogène;

3°. Dans l'étude des alcools;

4°. Dans l'étude des phénols;

5°. Dans l'étude des principes sucrés et des hydrates de carbone;

6°. Dans l'étude des aldéhydes;

7°. Dans l'étude des acides;
8°. Enfin dans l'étude des amides et des alcalis.

§ 3.

DE L'ISOMÉRIE DANS LES CORPS SIMPLES GÉNÉRATEURS DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

L'isomérie se présente tout d'abord dans l'étude de plusieurs des corps simples qui concourent à former les matières organiques. On parlera seulement ici du carbone et de l'oxygène.

I. *Carbone.*

1. On sait que le carbone peut exister sous des formes très-différentes : tels sont le diamant ou carbone incolore, transparent et cubique, doué d'une densité égale à 3,5; le graphite ou carbone noir, opaque, hexagonal, dont la densité est égale à 2,2; enfin le carbone amorphe et noir, dont la densité est voisine de 1,6. Ce dernier est lui-même susceptible de nombreux états distincts au point de vue de leur cohésion et de leurs propriétés physiques.

2. A ces différences physiques répondent des différences chimiques très-remarquables. En effet le carbone amorphe s'oxyde plus aisément et à une température plus basse que le diamant. Les diverses variétés du carbone amorphe présentent même des degrés très-inégaux dans leur résistance à l'influence de l'oxygène, du soufre, de l'acide nitrique. Toutes ces différences s'expliquent en partie par la configuration des surfaces que présentent les diverses variétés de carbone. Les produits définitifs de l'oxydation, de la sulfuration, etc., sont généralement les mêmes, quel que soit le point de départ.

Dans certains cas, cependant, ils sont précédés par des produits intermédiaires dont la nature varie avec l'état du carbone générateur. Ainsi, par exemple, le graphite, oxydé par l'acide nitrique, fournit une substance cristalline et incolore toute particulière : cette substance répond à la formule $C^{22}H^{4}O^{10}$ (1).

(1) BRODIE, *Quarterly Journal of the Chem. Soc.*, t. XII, p. 261; 1859.

Peut-être doit-on rapporter à des causes analogues, c'est-à-dire à l'état particulier du carbone générateur, la formation de certains corps jaunes et nitrés, solubles dans l'acide nitrique, insolubles dans l'eau, qui résultent de l'action prolongée de l'acide nitrique sur le charbon de bois. Mais ce fait est moins décisif que celui qui concerne le graphite, parce que le charbon de bois renferme de l'hydrogène et de l'oxygène et qu'il est fort éloigné de l'état de carbone pur.

Quelle que soit la nature de ces combinaisons spéciales, encore peu étudiées, il n'est aucun cas dans lequel on sache opérer directement sur le dérivé obtenu avec le carbone pris sous un certain état, de façon à remonter jusqu'à cet état lui-même; cependant ce retour serait nécessaire pour définir complétement la relation entre l'état primitif du carbone et la nature de son dérivé.

3. On sait d'ailleurs que les divers états du carbone sont tous ramenés à un seul, celui de carbone amorphe, sous l'influence du feu électrique. Pour transformer à son tour le carbone amorphe en graphite, il suffit de le dissoudre dans la fonte de fer. Mais la production artificielle du carbone cubique et transparent, c'est-à-dire la production du diamant, n'a point encore été réalisée.

4. L'étude de ces états variés et celle de leurs transformations sont d'autant plus intéressantes, qu'il serait fort important de savoir s'ils correspondent à quelques-uns des phénomènes d'isomérie qui se rencontrent parmi les combinaisons organiques. Ils pourraient encore être liés avec les fonctions chimiques diverses que le carbone remplit dans la formation des mêmes combinaisons.

Ce sont là des questions que l'on ne saurait décider jusqu'à présent; cependant on est conduit à les aborder par voie d'analogie. Les analogies sur lesquelles on s'appuie sont principalement tirées des phénomènes que manifeste le soufre, corps simple comme le carbone. Le soufre se présente également sous des états divers, les uns cristallisés et les autres amorphes, et dont le nombre varie presque à l'infini. Or ces états paraissent liés avec la nature des combinaisons sulfureuses et avec le rôle que le soufre remplit dans les composés dont on peut le dégager. En général, l'état amorphe et insoluble dans

le sulfure de carbone, répond aux combinaisons oxydées et chlorurées; tandis que l'état cristallisé et soluble correspond aux sulfures et aux polysulfures. Peut-être existe-t-il des relations analogues, d'une part, entre le carbone cristallisé et l'acide carbonique ou le sulfure de carbone et, d'autre part, entre les diverses variétés de carbone amorphe et les nombreuses espèces de carbures d'hydrogène.

II. *Oxygène.*

Venons à l'étude des états que présente l'oxygène. On sait que ce métalloïde est susceptible de plusieurs états distincts, à savoir, celui d'oxygène ordinaire et celui d'ozone. Sans rappeler les conditions bien connues dans lesquelles se produisent ces divers états, ni celles dans lesquelles ils peuvent être changés l'un dans l'autre, on dira seulement que l'oxygène ordinaire et l'ozone possèdent des affinités très-différentes. Ce n'est pas tout : la dissemblance de ces deux états de l'oxygène semble se conserver dans certains composés, par exemple dans les acides anhydres suroxygénés (1), et peut-être aussi dans les globules du sang et dans l'essence de térébenthine.

§ 4.

DE L'ISOMÉRIE DANS LES CARBURES D'HYDROGÈNE.

1. Parmi les phénomènes d'isomérie que présentent les carbures d'hydrogène, les plus caractérisés peut-être sont ceux qui distinguent les corps représentés par la formule $C^{20}H^{16}$. Ces carbures possèdent tous la même densité de vapeur et ils se ressemblent par leurs réactions les plus tranchées, telles que la propriété de fournir des monochlorhydrates, $C^{20}H^{16}, HCl$; des dichlorhydrates, $C^{20}H^{16}, 2HCl$; divers hydrates définis, $C^{20}H^{16}, 4HO$; $C^{20}H^{16}, HO$; enfin des produits d'oxydation, analogues d'abord et finalement identiques. Cependant ces carbures se distinguent par un grand nombre de caractères physiques et chimiques d'un ordre plus délicat que les précédents. En se

(1) T. I, p. 325.

fondant sur ces caractères, on reconnaît que les carbures $C^{20}H^{16}$ existent dans la nature sous une variété d'états isomériques presque illimitée, et que l'art peut augmenter encore.

Tels sont, parmi les principes naturels, les carbures d'hydrogène contenus dans les essences de térébenthine, de citron, de bergamote, d'orange, de néroli, de basilic, d'élémi, de bouleau, de girofle, de poivre, de carvi, de persil, d'*Athamanta oreoselinum*, d'*Anthemis nobilis*, de *Dryobalanops camphora*, de romarin, d'aspic, de lavande, etc., etc. (1).

Tels sont, parmi les principes artificiels, les pyrolènes, le térébène, les camphènes, le terpilène, etc., tous corps obtenus par les modifications isomériques du térébenthène et des autres carbures naturels.

Il est digne de remarque que les carbures produits par les végétaux d'un même groupe naturel ne sont pas nécessairement identiques; ainsi, par exemple, l'essence du pin maritime et l'essence du pin austral sont isomériques, mais non identiques. Bien plus : un même végétal peut produire à la fois plusieurs carbures isomères, comme le montre l'étude de l'essence du pin maritime.

2. Voici quelles différences physiques et chimiques ont été observées dans l'étude de ces carbures isomères.

Leur odeur les distingue tout d'abord, même pour les sens de l'observateur le moins exercé. Leur densité varie entre 0,84 et 0,87; leur point d'ébullition, entre 160 et 180 degrés. Leurs indices de réfraction et leurs chaleurs spécifiques présentent également de petites diversités. Mais c'est surtout le pouvoir rotatoire qui accuse d'énormes différences : il peut varier de signe et de valeur dans des limites qui comprennent plus de 150 degrés; il peut même disparaître complétement. Un caractère si tranché permet d'établir sur une base solide la distinction de ces carbures : sans lui, elle ne reposerait que sur des diversités en apparence légères dans l'odeur, les réactions, la densité, etc., diversités que l'on a été souvent tenté de rapporter à quelques traces accidentelles de principes étrangers.

3. C'est surtout en s'aidant des pouvoirs rotatoires que l'on

(1) Sur la nomenclature de ces carbures d'hydrogène, *voir* le paragraphe 5.

peut définir les principes des essences naturelles, reconnaître les conditions capables de les modifier, fixer enfin les méthodes à l'aide desquelles on les obtient sans les altérer et dans leur état préexistant. Bref, le concours du pouvoir rotatoire est presque indispensable, toutes les fois que l'on se propose de ramener un carbure naturel à ces propriétés constantes et déterminées qui sont nécessaires pour caractériser un principe immédiat défini. Citons comme exemple la méthode à l'aide de laquelle on obtient le térébenthène et les faits qui ont conduit à instituer cette méthode (1).

Le térébenthène est un carbure d'hydrogène sécrété par le *Pinus maritima*. Il se trouve contenu dans la térébenthine. L'expérience prouve qu'il peut être modifié isomériquement sous l'influence de la chaleur, toutes les fois que l'on atteint ou que l'on dépasse une température de 250 degrés. En présence des acides, même les plus faibles, il s'altère dès la température de 100 degrés. En raison de cette grande altérabilité, l'extraction du térébenthène exige des précautions toutes particulières. Aussi l'essence du commerce ne le renferme-t-elle pas dans son état de pureté naturel; mais il y est toujours mélangé avec divers carbures isomériques qui résultent des modifications éprouvées par le térébenthène sous l'influence de la chaleur et sous l'influence des acides résineux, dans les conditions mêmes de son extraction industrielle. Il est impossible d'extraire de l'essence du commerce un carbure homogène : le pouvoir rotatoire et la densité varient sans cesse dans les produits successifs que l'on peut séparer de cette essence, quelles que soient les méthodes de séparation auxquelles on ait recours. Les distillations fractionnées, soit à feu nu, soit dans le vide, aussi bien que l'emploi systématique des dissolvants, conduisent à cet égard à la même conclusion.

Ce n'est pas cependant qu'il soit impossible d'obtenir le térébenthène sous la forme d'un carbure homogène parfaitement défini, c'est-à-dire présentant aux diverses époques de sa distillation une densité constante, un pouvoir rotatoire invariable, en un mot des propriétés toujours identiques. On y

(1) *Voir* BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XL, p. 5; 1854.

parvient, en effet, en neutralisant par un carbonate alcalin la térébenthine, c'est-à-dire le suc résineux du *Pinus maritima*, puis en distillant cette substance dans le vide, à la température d'un bain-marie. On prévient ainsi toute espèce d'altération, soit de la part de la chaleur, soit de la part des acides, soit enfin de la part de l'oxygène de l'air, et on isole le carbure d'hydrogène dans l'état même sous lequel il a été engendré par la végétation et avec tous les caractères d'un principe défini. Les procédés auxquels on a recours pour obtenir un tel résultat constituent une méthode générale, applicable à l'extraction de tous les principes organiques volatils.

4. L'étude des divers carbures naturels isomères, poussée jusqu'à ce terme, le seul qui soit définitif, offrirait un grand intérêt. Non-seulement elle permettrait un examen plus précis des principes naturels et des conditions dans lesquelles ils prennent naissance, mais encore elle conduirait à aborder un grand nombre d'autres questions fort importantes. C'est par cette voie notamment que l'on pourra décider si ces carbures isomères se réduisent à un petit nombre d'espèces définies, liées entre elles par certaines relations de symétrie, ou bien si, au contraire, la multitude de ces carbures isomères et définis est illimitée, conclusion qui serait plus conforme à la physionomie apparente du phénomène. La solution rigoureuse de cette question aurait une importance extrême au point de vue des théories moléculaires, particulièrement en ce qui touche l'invariabilité de la structure et de la disposition relative des groupements atomiques correspondants à un équivalent déterminé.

5. A la diversité des propriétés physiques des carbures $C^{20}H^{16}$ répondent certaines variations non moins caractéristiques dans leurs combinaisons et dans leurs réactions chimiques. Ainsi l'essence de térébenthine et l'essence de citron s'unissent à l'acide chlorhydrique, et forment toutes deux un dichlorhydrate, $C^{20}H^{16}, 2HCl$, et un monochlorhydrate, $C^{20}H^{16}, HCl$, cristallisés. Mais ces combinaisons ne se produisent avec les deux essences, ni dans les mêmes conditions, ni en même abondance. Saturée directement par l'acide gazeux, l'essence de citron fournit du dichlorhydrate; l'essence de térébenthine, du monochlorhydrate. La première ne donne naissance au

monochlorhydrate, et la seconde au dichlorhydrate, que dans des circonstances toutes particulières (1) et spéciales pour chacune d'elles.

Ce n'est pas tout : à chaque carbure correspondent des monochlorhydrates cristallisés, généralement distincts par le sens et par la valeur de leur pouvoir rotatoire. Voici, par exemple, les nombres relatifs aux pouvoirs rotatoires (2) de trois de ces carbures et de leurs monochlorhydrates solides :

Térébenthène..................	$= -32°,4$
Son monochlorhydrate solide......	$= -23°,9$
Australène.....................	$= +16°,7$
Son monochlorhydrate...........	$= +9°,0$
Austrapyrolène..................	$= -9°,9$
Son monochlorhydrate...........	$= -11°,2$

L'étude des chlorhydrates fournis par les carbures $C^{20}H^{16}$ conduit même à des résultats plus tranchés encore que les précédents; car dans certains cas elle semble indiquer une variation dans l'équivalent. Cette variation est d'autant plus remarquable, qu'il s'agit de corps représentés par la même formule et dont le même poids, réduit à l'état de vapeur, occupe le même volume. En effet, le térébène, carbure artificiel privé de pouvoir rotatoire, fournit un chlorhydrate liquide, $2C^{20}H^{16}, HCl$, dans lequel la proportion d'acide chlorhydrique est seulement la moitié de celle que renferme le monochlorhydrate de térébenthène, $C^{20}H^{16}, HCl$. On pourrait en conclure que l'équivalent du térébène est double de celui du térébenthène. Cependant ces deux carbures ont sensiblement le même point d'ébullition, la même densité à l'état liquide, et ils possèdent la même densité de vapeur.

La contradiction apparente qui résulte du rapprochement des faits précédents s'expliquera sans doute par la multiplicité des chlorhydrates que chaque carbure est susceptible de fournir, c'est-à-dire de la même manière que l'on explique au-

(1) *Voir* Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 223; 1853.

(2) Rapportés au rayon rouge.

jourd'hui une contradiction analogue relative à l'essence de citron. En effet le citrène, carbure contenu dans l'essence de citron, et le térébenthène, carbure contenu dans l'essence de térébenthine, possèdent à peu près les mêmes points d'ébullition et les mêmes densités à l'état liquide; leurs vapeurs ont également la même densité; cependant on avait cru autrefois que l'essence de citron possédait un équivalent moitié moindre que l'essence de térébenthine. On se fondait sur l'étude comparée de leurs chlorhydrates. A cette époque, on ne savait obtenir avec le citrène qu'un dichlorhydrate, $C^{20}H^{16}$, $2HCl$; tandis qu'avec le térébenthène on préparait seulement un monochlorhydrate, $C^{20}H^{16}$, HCl. Mais il est prouvé aujourd'hui, comme on l'a dit plus haut, que cette diversité tient seulement aux conditions dans lesquelles on opérait; car chacune des deux essences peut fournir également deux chlorhydrates représentés par les mêmes formules.

Non-seulement les chlorhydrates isomériques des carbures représentés par la formule $C^{20}H^{16}$ diffèrent par leurs propriétés; mais il en est de même de leurs hydrates cristallisés, $C^{20}H^{16}$, $4HO$. En effet, ces composés, quoique privés du pouvoir rotatoire, se distinguent cependant par leur solubilité dans l'eau : ils sont donc isomériques.

L'action des agents oxydants et autres sur les carbures isomères dont nous parlons présente sans doute plus d'une différence analogue aux précédentes. Il suffit, pour s'en convaincre, de rappeler que les carbures naturels contenus dans les essences s'y trouvent presque toujours mélangés avec certains principes oxygénés caractéristiques, lesquels semblent dériver de ces carbures par voie d'oxydation.

Ceci augmente l'intérêt des relations isomériques que l'on résume ici, en faisant entrevoir quelques-unes de leurs applications naturelles. On peut même préciser davantage ces indications, en rappelant quels liens existent entre les carbures $C^{20}H^{16}$, et les alcools campholiques isomères, $C^{20}H^{18}O^2$ (1). En effet, entre ces corps les relations sont les mêmes que celles qui rattachent le gaz oléfiant à l'alcool ordinaire, et générale-

(1) T. I, p. 149.

ment les carbures alcooliques aux alcools qui résultent de leur hydratation. C'est pourquoi tout porte à croire qu'il existe autant de groupes d'alcools, d'aldéhydes, d'acides, bref de dérivés isomériques, que l'on connaît aujourd'hui de carbures d'hydrogène isomériques représentés par la formule $C^{20}H^{16}$.

6. Cette diversité presque infinie, et qui s'augmente à chaque découverte nouvelle, montre quel intérêt présenterait la connaissance d'une méthode générale capable de transformer ces carbures les uns dans les autres. Un tel but est encore éloigné, car il n'a été atteint jusqu'ici vis-à-vis d'aucun carbure naturel; mais on peut dès à présent espérer en poursuivre la réalisation, en se fondant sur l'étude des modifications artificielles que l'on sait aujourd'hui imprimer à ces mêmes carbures naturels.

Voici quels sont les faits connus à cet égard. Ils concernent l'action de la chaleur, l'action des acides et le passage par certaines combinaisons.

1°. L'australène, chauffé à 250 degrés pendant plusieurs heures, se transforme en partie en *austrapyrolène*. Par suite de cette transformation, la densité du carbure, égale primitivement à 0,864, tombe à 0,847; le point d'ébullition monte de 161 à 177 degrés; le pouvoir rotatoire change de valeur et de signe, comme l'atteste la déviation de la teinte de passage qui tombe de + 18 degrés à — 11 degrés. En même temps l'odeur du corps se modifie et elle acquiert une nuance citronnée. Les propriétés chimiques n'éprouvent pas de moindres changements. En effet, le carbure modifié, traité par l'acide chlorhydrique, forme directement un chlorhydrate nouveau, $2C^{20}H^{16}, 3HCl$, combinaison de dichlorhydrate et de monochlorhydrate. Il est également devenu plus oxydable. La plupart de ses caractères physiques et chimiques sont maintenant intermédiaires entre ceux de l'essence de térébenthine et ceux de l'essence de citron. Il semble donc que l'on ait fait un pas vers la formation artificielle de cette dernière essence.

Le térébenthène, modifié dans les mêmes conditions, fournit le *térépyrolène*, carbure analogue au précédent, mais qui s'en distingue par son pouvoir rotatoire. Il est probable que chaque carbure analogue fournit dans les mêmes conditions un isomère particulier.

2°. Le même térébenthène, modifié par l'acide sulfurique,

se change partiellement en *térébène*, c'est-à-dire dans un carbure isomère, possédant la même densité et le même point d'ébullition. Le térébène se distingue parce qu'il est doué d'une odeur propre, privé du pouvoir rotatoire et privé également de la propriété de fournir un hydrate cristallisé. De plus, le térébène, traité par l'acide chlorhydrique, fournit un sous-chlorhydrate, $2C^{20}H^{16}, HCl$, tout à fait différent par sa composition de ceux qui dérivent du térébenthène primitif.

Le térébène mérite une attention toute particulière, parce qu'il semble représenter un certain état commun à plusieurs des carbures $C^{20}H^{16}$, sinon à tous. Cet état est plus stable que celui des carbures naturels; ils y arrivent en général sous l'influence de l'acide sulfurique.

3°. Une troisième méthode, propre à modifier isomériquement les carbures $C^{20}H^{16}$, consiste à les unir avec l'acide chlorhydrique, puis à les retirer de la combinaison. C'est ainsi que le monochlorhydrate cristallisé du térébenthène $C^{20}H^{16}, HCl$, décomposé dans des conditions aussi ménagées que possible (t. I, p. 153), fournit le *camphène*, carbure isomérique cristallisé, doué des propriétés camphrées, fusible à 45 degrés, volatil à 160 degrés. Le pouvoir rotatoire du camphène est supérieur de moitié à celui du térébenthène primitif. Le camphène est bien moins oxydable que ce dernier; car il peut être conservé pendant plusieurs années à la température ordinaire, sans éprouver d'altérations. Il se distingue du térébenthène, au point de vue chimique, par des caractères plus précis encore; car le camphène, traité par l'acide chlorhydrique, reproduit immédiatement et uniquement le chlorhydrate cristallisé dont il dérive; tandis que le térébenthène engendre à la fois deux chlorhydrates isomériques, l'un cristallisé, l'autre liquide. La formation du camphène doit être regardée comme le type d'un fait plus général, propre aux divers carbures $C^{20}H^{16}$. En effet, comme il est prouvé, d'une part, que ces carbures varient avec la nature des végétaux qui les produisent, et, d'autre part, que chaque carbure défini fournit un monochlorhydrate correspondant, il devient probable que chaque carbure deviendra à son tour l'origine d'un camphène correspondant.

4°. On obtient d'autres isomères, en changeant les carbures $C^{20}H^{16}$ en dichlorhydrates cristallisés, puis en éliminant l'acide

chlorhydrique par le concours du potassium. Le *terpilène*, carbure résultant, est privé du pouvoir rotatoire, comme le dichlorhydrate générateur. Son odeur ressemble à celle de l'essence de citron; mais il s'en distingue profondément par ses autres propriétés et surtout par l'absence du pouvoir rotatoire. Ses réactions ont été peu étudiées; cependant il est probable qu'il reproduira de préférence le dichlorhydrate dont il dérive. On ne sait pas si ce nouveau carbure est toujours identique à lui-même, quel que soit le carbure naturel dont il dérive. Il mérite d'autant plus d'attirer l'attention, qu'il ne répond pas seulement au dichlorhydrate, mais aussi aux divers hydrates des carbures $C^{20}H^{16}$. En effet tous ces hydrates, traités par l'acide chlorhydrique, se changent en dichlorhydrates. Une semblable métamorphose ramène la plupart des carbures $C^{20}H^{16}$, sinon tous, à un certain état commun.

Cet état commun répond à la fois (1) au dichlorhydrate..... $C^{20}H^{16}, 2HCl$
à l'hydrate cristallisé..... $C^{20}H^{16}, 4HO$
et au monohydrate..... $C^{20}H^{16}, HO$
En effet, ces trois composés présentent entre eux des relations telles, que l'un quelconque de ces corps peut donner naissance aux deux autres. Le dichlorhydrate, traité par l'eau ou par la potasse, se change en monohydrate :

$$C^{20}H^{16}, 2HCl + 2KO = C^{20}H^{16}, HO + HO + 2KCl;$$

le monohydrate, au contact de l'acide nitrique et de l'alcool, devient du tétrahydrate :

$$C^{20}H^{16}, HO + 3HO = C^{20}H^{16}, 4HO;$$

enfin le tétrahydrate, traité par l'acide chlorhydrique, reproduit le dichlorhydrate :

$$C^{20}H^{16}, 4HO + 2HCl = C^{20}H^{16}, 2HCl + 4HO.$$

Le cercle est ainsi complet, et il est probable que l'on pourrait y rattacher encore, par des relations semblables, le terpilène, c'est-à-dire le carbure qui dérive du dichlorhydrate. Dans

(1) BERTHELOT, *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. XXIX, p. 35 et 36; 1856.

tous les cas, cet ensemble de faits constitue un nouvel exemple des réactions par lesquelles on peut revenir des produits transformés aux produits primitifs.

7. C'est un fait d'un grand intérêt que la réduction des carbures naturels à deux états communs, à savoir l'état de l'hydrate, $C^{20}H^{16}$, $4HO$, et celui du térébène, c'est-à-dire deux corps privés du pouvoir rotatoire et comparables aux composés dont nous savons réaliser la synthèse. Ceci nous permet de décomposer en deux questions distinctes le problème relatif à la reproduction des essences naturelles. Pour aborder cette reproduction, il paraît nécessaire de poursuivre d'abord la synthèse du térébène et celle de l'hydrate. Une étude analytique convenable, appliquée à ces états communs, suffira sans doute pour conduire à réaliser leur formation artificielle. Puis, au moyen des corps artificiels ainsi engendrés, on tâchera de remonter jusqu'aux essences naturelles. Pour atteindre ce nouvel objet, il suffirait de renverser les effets des phénomènes qui détruisent la diversité des essences naturelles, sans cependant changer leur composition, c'est-à-dire de savoir produire à volonté, avec une seule et même substance, l'ensemble des états isomériques qu'elle est susceptible d'affecter.

8. Les phénomènes d'isomérie qui viennent d'être développés avec détail à l'occasion des carbures $C^{20}H^{16}$, se retrouvent également dans l'examen de beaucoup d'autres carbures; mais ils ont été moins étudiés et moins bien définis. On rappellera seulement que les divers alcools amyliques isomères pourraient bien fournir des carbures d'hydrogène également isomériques. Ici d'ailleurs l'isomérie des alcools se rattacherait sans doute encore à celle des carbures générateurs. Dans les autres séries l'isomérie est encore moins connue. Tout au plus peut-elle être soupçonnée dans les cas suivants :

1°. Le cymène du goudron de houille offre la même composition qu'un carbure contenu dans l'essence de cumin naturelle et que le camphogène, autre carbure, obtenu en déshydratant le camphre. Mais l'identité de ces trois corps est très-problématique.

2°. Le styrolène obtenu avec l'acide cinnamique est isomère, ou peut-être identique, avec un carbure naturel contenu dans le styrax.

3°. La naphtaline est isomère avec divers carbures pyrogénés, notamment avec ceux qui se forment dans la distillation de l'acide benzoïque, etc.

4°. Disons enfin que les mêmes idées doivent intervenir dans l'étude des carbures pyrogénés contenus dans les huiles légères de schistes, de houille, de naphte, de suif, etc. On obtient ces carbures sous l'influence de la chaleur, et on les purifie en les soumettant à l'action de l'acide sulfurique concentré, à celle des alcalis, etc., dans le but de les rendre propres aux applications industrielles. Mais chacune de ces actions, prétendues purificatrices, est capable de produire des métamorphoses nouvelles : en même temps qu'elle sépare certaines matières étrangères, elle peut modifier et transformer quelques-uns des carbures primitifs. Si l'on négligeait cette remarque fondamentale, on ne saurait parvenir à une connaissance précise des substances pyrogénées dont il s'agit.

Tous ces faits réclament une étude plus approfondie; elle serait d'autant plus importante, que plusieurs des corps qui les manifestent peuvent être rapprochés de certaines essences naturelles.

§ 5.

ESSAI SUR LA NOMENCLATURE DES CARBURES D'HYDROGÈNE QUI RÉPONDENT A LA FORMULE $C^{20}H^{16}$.

Les carbures d'hydrogène qui répondent à la formule $C^{20}H^{16}$ offrent l'exemple le plus étendu qui soit encore connu des phénomènes relatifs à l'isomérie parfaite : c'est assez dire combien il est nécessaire de définir avec précision ces carbures et les faits qui s'y rapportent. Mais la multiplicité de ces carbures et la variété des transformations isomériques que chacun d'eux peut éprouver, jettent quelque obscurité dans la désignation de leurs états, tant naturels qu'artificiels. C'est pourquoi l'on croit utile de proposer une nomenclature nouvelle, spécialement destinée à dénommer sans périphrase et par un mot unique chacun de ces nombreux carbures isomériques. On s'attachera surtout à ne désigner par des noms particuliers que les états fixes et déterminés, c'est-à-dire les principes définis véritables. Cette précaution est tout à fait essentielle; elle

doit être observée avec une attention d'autant plus scrupuleuse, que la plupart des noms proposés jusqu'ici ne la remplissent pas. Loin de là : ces noms anciens répondent presque toujours à des produits complexes, formés par le mélange de plusieurs des carbures définis que l'on se propose de dénommer ici.

Voici quelles sont les conventions que nous avons adoptées : elles comprennent sans confusion l'ensemble des faits connus et elles paraissent applicables aux faits qui pourront être découverts à l'avenir, du moins dans la limite des prévisions actuelles.

Les carbures qui répondent à la formule $C^{20}H^{16}$ se partagent en deux catégories, savoir : 1° les carbures naturels; 2° les carbures artificiels qui dérivent des premiers.

I. *Carbures naturels.*

Leurs noms seront tirés en général des espèces botaniques qui les fournissent : ainsi, par exemple, le carbure principal et défini contenu dans l'essence de citron sera désigné sous le nom de *citrène;* celui qui est contenu dans l'essence du pin austral sera désigné sous le nom d'*australène;* le carbure défini de l'essence de genièvre (*Juniperus*), sous le nom de *junipérène;* celui de l'essence d'orange, sous le nom d'*aurantène;* celui de l'essence de bergamote (*Citrus limetta*), sous le nom de *limettène*, etc. On conservera au carbure principal et défini de l'essence de térébenthine française le nom de *térébenthène.*

Ces conventions suffisent dans la plupart des cas; mais elles sont incomplètes lorsqu'il s'agit de certaines essences qui renferment à la fois plusieurs carbures isomériques ou polymériques. Voici les noms que l'on propose pour quelques cas de ce genre. L'essence du pin maritime contient deux carbures isomériques, volatils entre 160 et 180 degrés, et un carbure polymérique, volatil vers 250 degrés. On réservera le nom de *térébenthène* au principal des deux isomères; l'autre prendra le nom de *térébenthilène;* quant au polymère, on le nommera *paratérébenthène.* De même l'essence du pin austral renferme deux isomères: le principal prendra le nom d'*australène* et

l'autre le nom d'*austrilène*. Dans l'essence de citron, on distinguera également deux carbures naturels isomériques, le *citrène*, carbure principal, et le *citrilène*.

II. *Carbures artificiels.*

Les carbures artificiels qui répondent à la formule $C^{20}H^{16}$ n'ont été obtenus jusqu'ici que par la transformation des carbures naturels. Dans un grand nombre de cas, chacun des carbures naturels soumis à une action déterminée produit un nouveau carbure isomérique qui lui correspond et qui est distinct du corps isomère produit aux dépens d'un autre carbure naturel distinct du premier. Aussi est-il nécessaire de former le nom de chaque carbure artificiel au moyen du nom du carbure naturel dont il dérive. Pour atteindre le but, il suffit de joindre au nom de ce dernier un second mot destiné à rappeler l'influence qui a déterminé la modification. Or les carbures artificiels peuvent être obtenus par trois procédés.

1°. En modifiant un carbure naturel par la chaleur. Les carbures de cette catégorie seront désignés sous le nom générique de *pyrolènes*.

3°. En modifiant un carbure naturel par l'action des acides ou par des actions analogues. Les carbures de cette catégorie seront désignés sous le nom de *térébènes*.

3°. En engageant un carbure naturel dans une combinaison, puis en retirant un carbure isomérique de la combinaison. Les carbures de cette catégorie se partagent en trois groupes principaux, suivant la combinaison dont ils dérivent : ce sont les *camphènes*, les *camphilènes* et les *terpilènes*.

Voici quelques détails sur les noms spécifiques des carbures artificiels que nous venons de signaler d'une manière générale.

A. *Pyrolènes ou carbures modifiés par la chaleur.*

Ces carbures comprennent deux catégories, savoir les isomères et les polymères du carbure naturel générateur. Le nom des isomères se construit en faisant suivre le nom du carbure naturel du mot *pyrolène*. Ainsi, par exemple, le téré-

benthène fournit du *térépyrolène* (1); l'australène fournit de l'*austrapyrolène ;* le citrène, du *citropyrolène*, etc.

Les noms des polymères se forment en ajoutant les syllabes *méta* en avant du nom du carbure naturel : *métatérébenthène, métaustralène, etc.*

B. *Térébènes ou carbures modifiés par des agents chimiques.*

On distingue les isomères ou *térébènes* proprement dits et les polymères ou *métatérébènes*.

On ignore si les térébènes obtenus en modifiant complétement par l'acide sulfurique les divers carbures naturels (*austratérébène, citrotérébène, etc.*), sont distincts et isomériques comme leurs générateurs, ou bien s'ils sont identiques les uns avec les autres, quelle que soit leur origine, c'est-à-dire s'ils constituent un seul et même principe défini. On ignore également s'il existe plusieurs modifications intermédiaires définies, comprises entre un carbure naturel et le térébène qui lui correspond ; enfin on ne sait pas si chaque acide ou agent analogue, agissant sur un même carbure défini, produit un nouveau carbure défini, lié d'une manière exclusive avec la nature de cet agent modificateur.

C. *Carbures modifiés en traversant une combinaison.*

Les combinaisons des carbures $C^{20}H^{16}$ peuvent être dérivées, pour plus de simplicité, de leurs chlorhydrates et de leurs hydrates. Les hydrates eux-mêmes se ramènent, les uns (alcools campholiques) au monochlorhydrate cristallisé, $C^{20}H^{16}$, HCl; les autres (tétrahydrates, monohydrates, etc.), au dichlorhydrate cristallisé, $C^{20}H^{16}$, 2HCl. Il suffit donc de s'occuper des carbures que l'on peut retirer des chlorhydrates. Ils appartiennent à trois catégories.

1°. *Camphènes.*— Le monochlorhydrate solide, décomposé dans des conditions capables d'isoler le carbure qu'il renferme, sans faire éprouver à ce carbure de nouvelles modifications, le fournit à l'état cristallisé et avec le pouvoir rotatoire. On dési-

(1) Synonyme : isotérébenthène.

gnera ledit carbure sous le nom de *camphène* (1). Ce qui le définit, c'est la propriété en vertu de laquelle il régénère le monochlorhydrate dont il dérive, avec les propriétés primitives de ce composé. Comme il est établi que chaque carbure naturel produit un monochlorhydrate correspondant, on peut dès lors admettre qu'il existe autant de camphènes que de carbures naturels isomériques. Au térébenthène répond le *térécamphène;* à l'australène, l'*austracamphène;* au bornéène, le *bornécamphène;* etc.

2°. *Camphilènes.* — En même temps que le monochlorhydrate solide, chaque carbure naturel fournit un monochlorhydrate liquide isomérique. A ce second chlorhydrate répond sans doute un carbure nouveau, le *camphilène.* Mais jusqu'à présent on n'a jamais préparé ce carbure dans l'état qui correspondrait au chlorhydrate qui le renferme; à sa place on a obtenu seulement les produits de son altération par l'action de la chaleur, par celle du chlorure de calcium, etc.

3°. *Terpilènes.* — On désignera sous le nom de *terpilène* le carbure qui résulte de la décomposition ménagée du dichlorhydrate. Ce carbure est privé du pouvoir rotatoire, au même titre que le dichlorhydrate dont il dérive. Il est peu connu; mais il est probable qu'on pourrait le changer entièrement en dichlorhydrate par l'action de l'acide chlorhydrique. On ignore si chaque carbure naturel défini fournit un terpilène correspondant.

---

(1) Ce nom a été usité successivement pour désigner diverses substances plus ou moins imparfaitement définies. On l'a d'abord employé pour dénommer l'essence de térébenthine elle-même, en tant que propre à former un monochlorhydrate cristallisé (improprement dit *camphre artificiel*). Plus tard, le mot *camphène* a pris un sens générique et a été appliqué à tous les carbures $C^{20}H^{16}$; puis on l'a restreint au carbure particulier que l'on obtenait en décomposant le monochlorhydrate cristallisé par la chaux. Mais le corps obtenu par ce procédé n'était pas un principe défini; c'était au contraire un mélange indéfini formé de plusieurs corps distincts et produit en vertu d'une action complexe; ce mélange était profondément modifié, puisqu'il était privé du pouvoir rotatoire. Dans le texte de cet ouvrage, on a réservé le nom de *camphène* au carbure défini contenu dans le monochlorhydrate : ce nom, ainsi limité à un carbure défini, présente un sens d'autant plus légitime, qu'un tel carbure répond à l'alcool campholique, et qu'il paraît fournir du camphre véritable par son oxydation.

Tels sont les principaux carbures artificiels qui dérivent de chaque carbure naturel soumis à l'influence d'un seul agent modificateur. Plusieurs de ces carbures seraient sans doute propres à fournir de nouveaux carbures modifiés, si on les traitait successivement par d'autres agents modificateurs. Ainsi, par exemple, les pyrolènes pourraient être modifiés, soit par l'action ultérieure des acides, soit en traversant une combinaison. Les camphènes aussi pourraient être modifiés ultérieurement par l'action de la chaleur, ou par celle des agents de contact, ou bien enfin en traversant des combinaisons autres que le monochlorhydrate, etc.

En général, la plupart des carbures artificiels obtenus jusqu'à ces dernières années, avaient éprouvé l'influence successive ou simultanée de plusieurs causes modificatrices. Soit, par exemple, le carbure que l'on formait en décomposant par la chaux le monochlorhydrate cristallisé de térébenthène. Ce carbure ne se rattachait au térébenthène que par l'intermédiaire de trois influences successives ou simultanées, savoir : 1° l'influence de la combinaison elle-même; 2° celle de la chaleur; 3° celle du chlorure de calcium, produit nécessaire de la décomposition du chlorhydrate par la chaux. Aussi le produit obtenu représente-t-il une substance complexe et mal déterminée. Ceci suffit pour montrer combien ces études sont délicates et avec quelle précision il faut définir chacune des influences auxquelles on a recours et chacun des états successifs traversés par le principe naturel.

§ 6.

DE L'ISOMÉRIE DANS LES ALCOOLS.

1. L'isomérie parfaite s'observe dans l'étude de plusieurs alcools. Elle présente d'autant plus d'intérêt, que chaque alcool peut former à son tour une multitude de combinaisons et de dérivés : toutes ces combinaisons sont isomères comme les alcools dont ils dérivent.

2. Les alcools campholiques (1) fournissent à cet égard un

(1) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 85; 1859.

exemple très-important et sur lequel on a insisté à l'occasion des carbures $C^{20}H^{16}$ (p. 727). On a établi que ces alcools peuvent être engagés dans des combinaisons, puis en être retirés avec leurs propriétés originaires. Leur état persiste donc au sein de leurs combinaisons. Mais on n'a point cherché à passer en général de l'un quelconque de ces alcools à un autre donné d'avance, ou tout au moins à modifier isomériquement et à volonté ces divers alcools.

Voici le seul fait connu dans cette direction. Le camphol de Bornéo peut être transformé dans un camphol isomère, doué d'un pouvoir rotatoire plus considérable. La métamorphose se réalise en passant par une série de dérivés. On oxyde d'abord le camphol de Bornéo, ce qui le change en camphre ordinaire; puis ce camphre, traité par une solution alcoolique de potasse, reproduit un camphol isomérique avec le camphol primitif. Ces deux corps sont d'ailleurs doués au même titre de toutes les propriétés des alcools.

3. Il existe plusieurs alcools amyliques isomériques. Deux au moins peuvent être distingués : l'un est doué du pouvoir rotatoire, tandis que l'autre en est privé (1). Le premier peut être engagé dans une combinaison avec l'acide sulfurique, puis en sortir, sans avoir perdu son pouvoir rotatoire. Il est probable que l'alcool amylique actif pourrait être changé dans l'alcool inactif, en traversant certaines combinaisons. Mais tous ces faits sont encore peu étudiés.

4. Enfin on observe des phénomènes d'isomérie jusque dans l'étude des éthers fournis par un même alcool; ces nouveaux phénomènes reposent sur des différences moins profondes que les précédentes. Ainsi, par exemple, il existe deux séries d'éthylsulfates isomères. Ils se distinguent surtout par une stabilité inégale; car les uns se décomposent très-rapidement à 100 degrés et se détruisent à la longue dès la température ordinaire; tandis que les derniers résistent dans ces deux circonstances. C'est même ainsi qu'on obtient ces derniers. Les sels instables se transforment dans les sels de l'autre variété, au moment où ils éprouvent un commencement de décomposition.

---

(1) Pasteur, *Comptes rendus*, t. XLI, p. 596; 1855.

Les deux genres d'éthylsulfates fournissent d'ailleurs tous deux le même alcool et les mêmes éthers composés. Cette réaction les caractérise relativement à un troisième isomère, l'acide éthylénosulfurique, formé par l'union plus intime des mêmes générateurs, et qui ne régénère ni alcool ni éthers.

§ 7.

DE L'ISOMÉRIE DANS LES PHÉNOLS.

Les phénols offrent plusieurs cas d'isomérie; mais ces cas n'ont pas encore été suffisamment étudiés pour que l'on puisse décider quel en est le caractère véritable. Si l'on réussit à les expliquer en rapportant ces corps isomères à des générateurs différents, ils rentreront dans la métamérie. Au contraire, si ces corps offrent le même système général de réactions, il est nécessaire de les ramener à l'isomérie vraie. Dans les cas les plus nets, l'isomérie répond d'ailleurs ici à une certaine diversité dans la fonction chimique.

Ainsi, par exemple, le phénol crésylique, $C^{14}H^8O^2$, ses combinaisons et ses dérivés sont isomères avec l'alcool benzylique, ses combinaisons et ses dérivés. Ces deux corps semblent dériver tous deux d'un même générateur, le benzoène, $C^{14}H^8$. En effet, d'une part, l'alcool benzylique a été formé effectivement avec ce carbure, et, d'autre part, l'analogie du même carbure avec la benzine, $C^{12}H^6$, celle du phénol crésylique avec le phénol ordinaire, enfin la métamorphose de la benzine en phénol ordinaire, concourent pour nous porter à croire que le phénol crésylique pourrait être formé avec le benzoène. Mais l'un des isomères est ici un alcool véritable, tandis que l'autre est un phénol. Il n'y a pas identité de fonction chimique.

Une relation analogue semble rattacher l'une à l'autre la saligénine et l'orcine, toutes deux représentées par la formule $C^{14}H^8O^4$. Mais les réactions de ces deux corps sont encore moins étudiées que celles des précédents. Il en est de même des rapprochements que l'on pourrait établir entre le phénol pyrogallique, la phloroglucine et la franguline, tous trois représentés par la formule $C^{12}H^6O^6$. De même encore l'alizarine et l'euxanthol, $C^{20}H^6O^6$.

On se borne à signaler ces divers rapprochements; ils réclament de nouvelles investigations. Elles sont d'autant plus urgentes, que leur importance est accrue par le rôle que la plupart des corps dont il s'agit semblent devoir remplir dans la production artificielle des matières colorantes.

§ 8.

DE L'ISOMÉRIE DANS LES PRINCIPES SUCRÉS ET DANS LES HYDRATES DE CARBONE.

1. Les phénomènes d'isomérie sont beaucoup plus nets et mieux connus parmi les principes sucrés qui jouent le rôle d'alcools polyatomiques.

Parlons d'abord des principes sucrés qui renferment un excès d'hydrogène. Sans rappeler l'isomérie des deux tribromhydrines sur laquelle on a insisté ailleurs (1), il suffit de citer la mannitane, la dulcitane, la pinite et la quercite, tous corps représentés par la formule $C^{12}H^{12}O^{10}$: ils remplissent tous quatre le rôle d'alcools hexatomiques et sont analogues à la glycérine. Ces quatre principes sont isomériques. Ils se distinguent par la cristallisation et par l'existence du pouvoir rotatoire dans les deux derniers, opposées à l'absence de ces propriétés dans les deux premiers. Quant à la mannitane et à la dulcitane, bien qu'incristallisables, ces substances sont douées de la faculté de s'hydrater en se changeant, l'une en mannite, l'autre en dulcite, c'est-à-dire en composés isomériques, caractérisés par leur forme cristalline. L'une d'entre elles, la dulcite, peut fournir de l'acide mucique, tandis que la mannite n'en fournit point.

Or les quatre alcools précédents produisent chacun un nombre presque infini de combinaisons et de dérivés en s'unissant avec les acides et avec les autres corps : on a déjà dit comment cette variété étend dans des limites extrêmement vastes les phénomènes de l'isomérie.

On ne sait d'ailleurs ni changer les quatre isomères fonda-

(1) T. II, p. 130.

mentaux les uns dans les autres, ni les modifier isomériquement, ni les former par aucun procédé artificiel.

2. Une isomérie du même ordre caractérise les sucres. On a montré ailleurs comment ils se rattachent à deux types fondamentaux : celui du sucre de canne, $C^{12}H^{11}O^{11}$, lequel est isomère avec la mélitose, la tréhalose, la mélézitose et la lactose, et celui de la glucose, $C^{12}H^{12}O^{12}$, laquelle est isomère avec la lévulose, la maltose, la galactose, enfin avec la sorbine, l'eucalyne et l'inosine. Les caractères qui distinguent ces divers isomères et leurs transformations réciproques ont été exposés avec trop de détails dans le Livre III pour qu'il soit utile d'y revenir ici.

3. Mais, pour compléter ce sujet, on croit utile de rappeler les principes immédiats naturels ou artificiels qui, sans être des sucres proprement dits, n'en diffèrent cependant que par les éléments de l'eau et qui peuvent le devenir en fixant ces éléments dans des conditions convenables. La fonction et les réactions chimiques de ces principes présentent avec celles des sucres véritables de grandes analogies.

Tels sont l'amidon, le ligneux, dénomination qui paraît comprendre plusieurs principes naturels distincts, quoique tous isomériques et insolubles; l'inuline, la lichénine, la tunicine, les gommes proprement dites et les mucilages, la dextrine d'amidon et la dextrine de ligneux, etc., tous principes représentés par la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Les dextrines peuvent être produites artificiellement, tandis que tous les autres principes du groupe précédent sont formés exclusivement par la végétation.

§ 9.

DE L'ISOMÉRIE DANS LES ALDÉHYDES.

1. L'isomérie vraie existe fréquemment, soit entre les aldéhydes eux-mêmes, soit entre leurs dérivés. Mais elle a été rarement l'objet d'une étude systématique et comparative.

2. On signalera seulement les faits suivants :

1°. Les essences d'anis, de fenouil, d'estragon et de cumin renferment chacune un corps isomérique avec l'aldéhyde cuminique, $C^{20}H^{12}O^{2}$. La densité de vapeur de ces isomères

et leur équivalent sont les mêmes; leurs points d'ébullition sont très-voisins les uns des autres. Mais ils se distinguent tout d'abord par leur odeur; l'essence d'anis demeure solide jusqu'à + 18 degrés, tandis que les trois autres restent liquides même au-dessous de zéro, etc. Les réactions chimiques offrent également des différences essentielles. Ainsi, par exemple, l'aldéhyde que renferme l'essence de cumin, fournit de l'acide cuminique, $C^{20}H^{12}O^4$, sous l'influence des agents oxydants :

$$C^{20}H^{12}O^2 + O^2 = C^{20}H^{12}O^4,$$

tandis que ses isomères paraissent fournir surtout de l'acide anisique, $C^{16}H^8O^6$, et de l'acide acétique (1) :

$$C^{20}H^{12}O^2 + O^8 = C^{16}H^8O^6 + C^4H^4O^4.$$

A ces isomères naturels, il faut en joindre un autre obtenu par l'art (2). On le prépare en faisant tomber l'essence d'anis goutte à goutte sur du chlorure de zinc fondu. Son point d'ébullition et sa densité de vapeur sont les mêmes que ceux de l'aldéhyde primitif. Mais le produit modifié s'unit aisément à l'acide sulfurique et se transforme, en totalité ou à peu près, en acide complexe; tandis que l'aldéhyde primitif, placé dans les mêmes conditions, se borne à se métamorphoser dans un polymère.

Ces divers faits indiquent l'existence de plusieurs aldéhydes isomériques qui répondent à la formule $C^{20}H^{12}O^2$; mais ils sont trop incomplets pour définir nettement cette isomérie. On ignore, par exemple, si ces isomères fournissent des dérivés identiques ou seulement isomériques; s'ils peuvent être retirés de leurs dérivés avec leurs propriétés originaires; enfin s'ils peuvent être transformés les uns dans les autres, ou tout au moins ramenés à un état moléculaire identique. Tous ces problèmes réclament de nouvelles recherches. Ils sont dignes d'un intérêt d'autant plus grand, que leur solution importe essentiellement à la formation artificielle des essences naturelles.

2°. Les mêmes remarques s'appliquent à l'isomérie des

---

(1) Ce fait semblerait indiquer qu'il s'agit ici de la métamérie et non de l'isomérie vraie.

(2) GERHARDT, *Traité de Chimie organique*, t. III, p. 358; 1854.

aldéhydes $C^{20}H^{20}O^2$, contenus dans l'essence de rue et dans l'essence de menthe. La distinction de ces corps ne paraît pas douteuse, mais elle n'est pas encore définie avec précision par une étude comparative.

3°. Les aldéhydes campholiques, $C^{20}H^{16}O^2$, ont été l'objet d'un examen plus approfondi. Le camphre des Laurinées est dextrogyre; celui des Labiées est privé du pouvoir rotatoire; celui de la Matricaire est lévogyre. A ces trois principes isomères on doit joindre le camphre dextrogyre qui s'obtient en oxydant le camphol de succin et dont le pouvoir rotatoire est bien plus faible que celui du camphre des Laurinées. La distinction de ces divers camphres subsiste dans les combinaisons nitriques, chlorhydriques et autres, au sein desquelles on peut les engager, pour les en retirer ensuite. Elle persiste également dans les acides camphoriques isomériques que l'on forme avec plusieurs de ces camphres isomères (1). Mais on ne sait ni transformer les uns dans les autres les camphres isomères ni les ramener à un état commun. Observons seulement que leur diversité est une conséquence de celle des alcools campholiques. Produire à volonté ces divers alcools, ou les divers camphres correspondants, à l'aide de l'un d'entre eux, c'est au fond un seul et même problème.

3. Un même aldéhyde peut fournir plusieurs dérivés isomériques. Ainsi, par exemple, à la formule du benzylal disulfhydrique, $C^{14}H^6S^2$, répondent deux isomères, formés tous deux par l'action de l'acide sulfhydrique. Seulement cette action s'exerce dans un cas sur le benzylal lui-même, $C^{14}H^6O^2$, et dans l'autre cas sur le benzylal dichlorhydrique, $C^{14}H^6Cl^2$. Tous deux sont aptes à régénérer l'aldéhyde primitif.

Citons encore l'isomérie de l'hydrobenzamide et de l'amarine, sur laquelle on reviendra plus loin, et celle de l'élaldéhyde et du métaldéhyde, trois fois aussi condensés que l'aldéhyde générateur.

4. A côté des phénomènes précédents, on peut rappeler l'isomérie des aldéhydes $C^{2n}H^{2n}O^2$, avec les corps pyrogénés qui résultent de la distillation de certains sels des acides $C^{2n}H^{2n}O^4$.

(1) Chautard, *Comptes rendus*, t. XXXVII, p. 166; 1853.

On renverra au tome Ier (p. 297) pour l'indication de ces isomères et des méthodes propres, soit à les métamorphoser dans les aldéhydes véritables, soit à transformer ces derniers dans leurs isomères pyrogénés.

5. C'est ici le lieu de rappeler les relations qui existent entre les aldéhydes et divers corps doués d'une fonction chimique différente, mais dont le système général des réactions est analogue à celui des aldéhydes isomères. Citons, par exemple, l'isomérie de l'aldéhyde ordinaire, $C^4H^4O^2$, avec l'éther glycolique et avec l'alcool acétylique : les deux premiers corps dérivent du glycol déshydraté. Citons encore l'isomérie semblable de l'aldéhyde propylique, $C^6H^6O^2$, avec l'alcool allylique et avec l'éther propylglycolique, tous corps qui se rattachent au propylène; celle de l'aldéhyde benzoïque, $C^{14}H^6O^2$, avec la salirétine; celle de l'aldéhyde salicylique, $C^{14}H^6O^4$, avec l'acide benzoïque; celle de l'aldéhyde anisique, $C^{16}H^8O^4$, avec l'acide toluique; celle de l'aldéhyde eugénique, $C^{20}H^{12}O^4$, avec l'acide cuminique, etc.

Plusieurs de ces relations peuvent être établies, non-seulement par l'identité des formules et de certaines métamorphoses analytiques, mais aussi par la réciprocité des transformations. Soient par exemple les trois corps isomères suivants : l'alcool allylique, l'aldéhyde propylique et l'éther propylglycolique. Voici comment on peut former ces trois corps au moyen de l'un quelconque d'entre eux.

1°. L'alcool allylique, traité par les agents de réduction, fournit le propylène, C^6H^6, puis l'alcool propylique et enfin l'aldéhyde propylique. Pour changer ce même alcool allylique en éther propylglycolique, il suffit encore d'obtenir le propylène. Avec ce carbure, en effet, on prépare le propylglycol, puis avec ce dernier, l'éther propylglycolique. L'alcool allylique peut donc être changé à volonté dans ses deux isomères.

2°. L'éther propylglycolique fournit seulement l'aldéhyde propylique. Pour obtenir cet aldéhyde, on fixe d'abord sur l'éther en question les éléments de l'eau, de façon à préparer le propylglycol. Ce dernier corps, déshydraté ensuite par le chlorure de zinc, donne naissance à l'aldéhyde propylique.

3°. Il est également facile d'opérer la métamorphose réciproque. En effet l'aldéhyde propylique donne naissance au

propylène et par conséquent à l'éther propylglycolique. Pour compléter le cycle de ces métamorphoses il resterait seulement à former l'alcool allylique avec le propylglycol et avec l'aldéhyde propylique.

Indiquons encore les relations que l'expérience établit entre la salirétine et l'aldéhyde benzoïque. La salirétine, étant oxydée, peut former l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$; et celui-ci, soumis à certaines actions réductrices, engendre l'aldéhyde benzoïque. Réciproquement, l'aldéhyde benzoïque, étant oxydé, produit l'acide benzoïque; cet acide peut être changé en acide salicylique, $C^{14}H^6O^6$; enfin la réduction du dernier corps permet de remonter à l'aldéhyde salicylique, $C^{14}H^6O^4$, puis à la salirétine, $C^{14}H^6O^2$. Le cercle est donc complet.

Après avoir exposé ces transformations remarquables, à l'aide desquelles on passe d'un aldéhyde à un principe isomère doué d'une fonction différente, il est cependant nécessaire de faire une réserve quant à leur interprétation théorique et de dire en terminant qu'elles semblent se rattacher à la métamérie, plutôt qu'à l'isomérie proprement dite.

§ 10.

DE L'ISOMÉRIE DANS LES ACIDES.

L'isomérie parmi les acides n'est pas moins fréquente que parmi les carbures d'hydrogène et les aldéhydes. Voici les cas principaux.

I. *Acides à 4 équivalents d'oxygène.*

1°. Dans la série $C^{2n}H^{2n}O^4$, il existe deux acides caproïques, $C^{12}H^{12}O^4$, l'un doué, l'autre privé du pouvoir rotatoire : tous deux persistent dans leurs combinaisons et sont susceptibles d'en être extraits sans altération. On n'a pas cherché à changer l'un de ces acides dans l'autre acide.

Il est probable qu'il existe aussi deux acides valériques, $C^{10}H^{10}O^4$, présentant l'un vis-à-vis de l'autre des relations toutes pareilles.

2°. L'acide oléique, $C^{36}H^{34}O^4$, sous l'influence de l'acide hyponitrique, se change en un acide isomère, l'acide élaïdique.

Le premier acide est liquide et très-oxydable ; le second solide, cristallisé et moins altérable. Ces deux acides persistent dans leurs combinaisons, soit avec les bases, soit avec l'alcool, soit avec la glycérine. Leurs réactions offrent également certaines différences : par exemple, l'acide élaïdique ne fournit point d'acide sébacique par distillation, tandis que l'acide oléique en fournit d'une manière régulière. On ne sait pas ramener l'acide élaïdique à son état primitif, c'est-à-dire à l'état d'acide oléique.

3°. L'acide benzoïque est isomère avec l'acide parabenzoïque. Le premier est cristallisé, le second est amorphe. Les parabenzoates sont résineux et moins solubles que les benzoates. On obtient l'acide parabenzoïque en faisant bouillir la résine de benjoin avec l'acide nitrique, c'est-à-dire dans les conditions de l'état naissant. La différence entre ces deux acides est due, soit à une isomérie véritable, soit peut-être à une trace de matière étrangère et opiniâtrément retenue.

On ne sait pas produire à volonté avec l'acide benzoïque libre l'acide benzoïque amorphe. Mais la réciproque est possible, car il suffit de distiller l'acide benzoïque amorphe pour obtenir l'acide benzoïque ordinaire (1).

II. *Acides à 6 équivalents d'oxygène.*

Les exemples d'isomérie sont assez communs parmi les acides à 6 équivalents d'oxygène : du reste on pouvait le pressentir, d'après les liens qui existent entre ces acides et les aldéhydes. Voici les faits.

1°. L'acide lactique, $C^6H^6O^6$, existe sous deux états isomériques distincts. En effet, l'acide lactique artificiel diffère par certaines propriétés de l'acide lactique naturel, tel qu'on l'extrait de la chair musculaire. La solubilité et l'eau d'hydratation des sels de chaux, de magnésie, de cuivre que forment ces deux acides sont différentes. Pour ramener l'acide naturel à un état identique avec l'acide artificiel, on le chauffe d'abord pendant quelque temps entre 130 et 140 degrés, opération qui le change en acide anhydre. Il suffit alors de le combiner de

(1) E. Kopp, cité dans Gerhardt, *Traité de Chimie*, t. III, p. 215 ; 1854.

nouveau avec les éléments de l'eau, pour obtenir un corps qui ne diffère plus de l'acide artificiel. La transformation inverse n'a point encore réussi.

2°. On connaît trois acides isomères représentés par la formule $C^{14}H^6O^6$. Ce sont :

(*a*) L'acide oxybenzoïque; lequel s'obtient en fixant 2 équivalents d'oxygène sur l'acide benzoïque. On prend pour composé intermédiaire le dérivé nitré de ce dernier acide :

$C^{14}H^6O^4$ —	$C^{14}H^5(AzO^4)O^4$ —	$C^{14}H^7AzO^4$ —	$C^{14}H^6O^6$.
Acide benzoïque.	Acide benzoïque nitré.	Oxybenzammine.	Acide oxybenzoïque.

(*b*) L'acide salicylique; lequel peut être aussi formé par l'oxydation de l'acide benzoïque. Seulement cette oxydation doit être opérée dans des conditions exceptionnelles, à savoir dans la distillation du benzoate de cuivre.

(*c*) L'acide ampélique, obtenu par Laurent dans la réaction de l'acide nitrique sur certaines huiles de schiste.

Ces trois acides se conservent distincts dans leurs sels et dans leurs dérivés les plus prochains.

On pourrait sans doute passer de l'acide oxybenzoïque à l'acide salicylique et réciproquement, à la condition de revenir d'abord dans les deux cas à l'état d'acide benzoïque : il suffirait de régénérer l'acide benzoïque chloré, puis de changer ce dernier dans l'acide benzoïque lui-même (*voir* t. I, p. 310). Mais on ne sait point changer ces acides en acide ampélique, ni réciproquement revenir de l'acide ampélique à l'acide oxybenzoïque ou à l'acide salicylique.

III. *Acides à 8 équivalents d'oxygène.*

L'isomérie n'est pas rare parmi les acides à 8 équivalents d'oxygène. On peut citer :

1°. L'acide maléique et l'acide fumarique, $C^8H^4O^8$, formés tous deux par la déshydration de l'acide malique. Ces acides demeurent distincts dans leurs sels. L'acide fumarique, distillé, fournit de l'acide maléique anhydre; de son côté, l'acide maléique anhydre, bouilli avec l'eau, devient à la longue de l'acide fumarique : le cercle des réactions est donc ici complet.

2°. Les acides itaconique, citraconique et mésaconique, $C^{10}H^6O^8$. Les deux premiers résultent de la distillation de l'acide

citrique; le troisième se forme par l'action de l'acide nitrique sur l'acide citraconique. Ces trois acides demeurent distincts dans leurs sels. On ne sait point changer l'acide mésaconique dans ses isomères, ni passer de l'acide citraconique à l'acide itaconique; mais l'acide itaconique distillé se change en acide citraconique anhydre.

IV. *Acides divers.*

Les autres acides polybasiques offrent également des phénomènes d'isomérie.

1°. Sous l'influence de la chaleur, l'acide tartrique, $C^8H^6O^{12}$, se change en acide métatartrique; ce nouveau corps est permanent jusqu'à un certain point dans les sels qu'il forme. Il est cependant susceptible de reprendre à la longue son état primitif sous l'influence de l'eau. L'acide tartrique peut encore affecter quatre états différents, distincts par certaines relations de symétrie relatives à leurs propriétés optiques et cristallographiques. Ces quatre variétés d'acide tartrique se conservent dans leurs sels; aussi doivent-elles être rapportées à l'isomérie chimique. Mais on se réserve de revenir sur ce point avec plus de détails à l'occasion des pouvoirs rotatoires.

2°. Les acides coménique et paracoménique offrent des différences analogues à celles des acides pyrogénés dérivés de l'acide malique et de l'acide citrique. On peut également rappeler les acides mucique et saccharique, $C^{12}H^{10}O^{16}$, dont l'isomérie correspond avec celles des sucres et des hydrates de carbone générateurs. Ces deux derniers acides subsistent dans leurs sels et dans leurs dérivés, à tel point qu'on ne sait point jusqu'à présent transformer l'un de ces acides dans l'acide isomère.

§ 11.

DE L'ISOMÉRIE DANS LES AMIDES ET DANS LES ALCALIS ORGANIQUES.

L'isomérie se présente très-fréquemment dans l'étude des amides et des alcalis; mais elle résulte le plus souvent de la métamérie. Parmi les effets qui semblent dus à une cause différente, c'est-à-dire se rattacher à l'isomérie proprement dite, on citera :

1°. L'isomérie des amides des acides à 6 équivalents d'oxygène. A chacun de ces acides répondent deux ou trois amides formés par des méthodes différentes et souvent distincts par leur fonction chimique. Parmi ces amides plusieurs s'écartent de leurs isomères en raison de leur caractère franchement alcalin.

Ainsi par exemple à l'acide glycollique...... $C^4H^4O^6$
répondent le glycollamide.................... $C^4H^5AzO^4$
et la glycollammine.......................... $C^4H^5AzO^4$
A l'acide lactique........................ $C^6H^6O^6$
répondent le lactamide, la lactammine et la sarcosine.................................. $C^6H^7AzO^4$

Toutes ces relations ont été exposées avec détails dans le tome Ier (p. 387); on a également signalé les méthodes qui permettent de changer ces divers isomères les uns dans les autres, en remontant d'abord à leurs générateurs oxygénés.

2°. L'isomérie du malamide et de la malammine (asparagine), celle de l'acide malamique et de l'acide aspartique fournissent deux exemples du même ordre et qui sont relatifs aux amides des acides à 8 équivalents d'oxygène (*voir* t. I, p. 405).

3°. La série du cyanogène présente également plus d'un cas analogue : on rappellera seulement ici que la formation de l'urée résulte d'une transformation isomérique spontanée du cyanate d'ammoniaque.

4°. C'est en vertu d'une métamorphose semblable que beaucoup d'autres amides, formés par l'union des aldéhydes et de l'ammoniaque, se transforment en alcalis isomères, par l'influence de la chaleur ou par le contact des alcalis. On a déjà cité le changement de l'hydrobenzamide en amarine :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{3\,C^{14}H^6O^2} + 2\,AzH^3 - 3\,H^2O^2 = \underset{\text{Hydrobenzamide.}}{C^{42}H^{18}Az^2},$$

$$\underset{\text{Hydrobenzamide}}{C^{42}H^{18}Az^2} = \underset{\text{Amarine.}}{C^{42}H^{18}Az^2}.$$

Pour revenir de l'amarine à l'amide générateur, il suffit d'oxyder l'amarine par le bichromate de potasse, ce qui la change en acide benzoïque; puis de transformer l'acide benzoïque en aldéhyde, et ce dernier, en hydrobenzamide.

5°. Parmi les alcalis artificiels, les phénomènes d'isomérie

véritable sont presque inconnus. Mais les alcalis naturels en offrent divers exemples; on citera seulement l'isomérie de la quinine avec la quinidine.

6°. Enfin des phénomènes analogues semblent rattacher par des liens d'isomérie, l'albumine, la fibrine, la caséine, la vitelline, etc., c'est-à-dire les principales matières azotées d'origine animale. Toutefois cette isomérie est plutôt probable que démontrée. En effet, si la composition centésimale de ces principes est à peu près la même, cependant il n'est pas prouvé qu'elle soit absolument identique; car l'équivalent et la formule de ces principes sont encore inconnus.

SECTION VI.

DU POUVOIR ROTATOIRE AU POINT DE VUE DE L'ISOMÉRIE.

§ 1.

Parmi les propriétés physiques dont la diversité se montre comme la plus propre à caractériser les substances isomériques, l'une des plus importantes réside dans l'action rotatoire qu'elles sont susceptibles d'exercer sur la lumière polarisée. Cette propriété n'existe pas dans tous les corps isomères; mais, là où elle se manifeste, elle fournit des épreuves décisives. Elle est d'autant plus intéressante, qu'elle n'a été observée jusqu'ici que dans les corps formés sous l'influence de la vie et dans certains de leurs dérivés. Aussi son étude est-elle liée intimement à celle des questions de synthèse.

Donnons d'abord quelques détails sur l'état physique des corps qui peuvent manifester le pouvoir rotatoire, sur les conditions dans lesquelles il s'altère ou s'anéantit, enfin sur les relations de cette propriété avec l'hémiédrie cristallographique. En nous appuyant sur ces relations, nous en déduirons diverses classes d'isomérie géométrique qui se rencontrent dans l'étude d'un grand nombre de principes organiques.

§ 2.

1. Le pouvoir rotatoire peut exister dans les corps sous

leurs trois états fondamentaux, c'est-à-dire dans les corps solides, dans les corps liquides et dans les corps gazeux.

I. Les corps solides peuvent le manifester à l'état de cristaux ou à l'état amorphe.

1°. Parlons d'abord des cristaux. Voici les faits les mieux définis. On observe le pouvoir rotatoire :

(*a*) Dans des cristaux appartenant au système cubique, tels que ceux du chlorate de soude;

(*b*) Dans des cristaux appartenant au système rhomboédrique, tels que ceux du sulfure de mercure et du quartz;

(*c*) Dans des cristaux appartenant au système du prisme droit à base carrée, tels que ceux du sulfate de strychnine.

Les trois systèmes qui précèdent comprennent seulement des cristaux à un axe optique. Parmi eux se trouvent tous les cristaux dans lesquels on a constaté expérimentalement l'existence du pouvoir rotatoire. On sait que, pour y réussir, il est nécessaire d'étudier ces cristaux dans la direction où ils sont monoréfringents. Cette circonstance s'oppose à la démonstration du pouvoir rotatoire qui existe probablement dans un grand nombre de cristaux à deux axes optiques; car on ne connaît point encore de procédés capables de le mettre en évidence dans de semblables cristaux.

Dans plusieurs des cristaux qui possèdent le pouvoir rotatoire, on développe à volonté cette propriété. Par exemple, on forme le chlorate de soude à l'aide de ses éléments, lesquels sont privés du pouvoir rotatoire. Réciproquement, on fait disparaître à volonté le pouvoir rotatoire du chlorate de soude, en dissolvant dans l'eau les cristaux de ce sel. On détruit également celui du quartz, en le dissolvant dans la potasse. Mais entre les deux derniers faits, il existe une différence essentielle : le chlorate de soude reprend son pouvoir, en redevenant solide et cristallisé; tandis que la silice, précipitée de sa dissolution potassique, ne possède plus ni pouvoir rotatoire ni forme cristalline.

Jusqu'ici le sulfate de strychnine est la seule substance connue qui possède le pouvoir rotatoire sous la forme cristallisée, et qui le conserve dans ses dissolutions. Il en est probablement de même d'un grand nombre de composés cristallisés dans les systèmes à deux axes, dont la dissolution dans

l'eau ou dans d'autres menstrues possède le pouvoir rotatoire. Mais l'existence des deux axes optiques n'a pas permis de démontrer ce pouvoir dans les cristaux eux-mêmes. On reviendra tout à l'heure sur ce point.

2°. Un solide amorphe peut également posséder le pouvoir rotatoire, comme on le reconnaît en étudiant l'acide tartrique ou le sucre fondus, puis solidifiés par refroidissement. Dans ce cas, le pouvoir rotatoire subsiste au sein des dissolutions que le corps solide forme avec divers menstrues.

II. Le pouvoir rotatoire peut exister dans les corps gazeux, car il appartient à la vapeur de l'essence de térébenthine; cette essence le possède d'ailleurs également sous sa forme liquide.

III. Le pouvoir rotatoire peut exister dans les principes liquides. Quand il en est ainsi, cette propriété persiste jusque dans les dissolutions formées par les mêmes principes.

2. Toutes les fois qu'un corps gazeux, liquide, fondu, ou dissous dans un liquide, possède le pouvoir rotatoire, cette propriété prend le nom de *pouvoir rotatoire moléculaire* (1). Un tel pouvoir appartient à l'essence de térébenthine, et à ses isomères, à diverses huiles essentielles, aux solutions formées par la quercite, la pinite, les glucoses, la sorbine, le sucre de canne, la mélitose, la tréhalose, etc., en un mot, par la plupart des matières sucrées et de leurs combinaisons, enfin aux dissolutions d'un grand nombre d'acides et d'alcalis végétaux, etc. On n'a encore reconnu cette propriété optique dans aucun composé minéral, ni même dans aucune substance organique formée par synthèse totale au moyen des éléments.

§ 3.

1. Après avoir exposé ces résultats généraux relatifs à l'existence du pouvoir rotatoire dans certaines substances et à sa permanence au sein des dissolutions, venons à l'étude des causes qui peuvent l'altérer ou le détruire, et à la formation de composés artificiels doués du pouvoir rotatoire.

---

(1) C'est M. Biot qui a découvert et défini le pouvoir rotatoire moléculaire et qui en a montré toute l'importance dans les recherches chimiques. *Voir* ses travaux dans les *Mémoires de l'Académie des Sciences*.

Le pouvoir rotatoire moléculaire peut être modifié dans un corps sous diverses influences, comme on l'a vu à l'occasion des sucres et des carbures $C^{20}H^{16}$. Mais il est ici nécessaire de distinguer les effets qui influent sur le pouvoir rotatoire d'un principe, sans en changer la composition, et les effets au contraire qui altèrent à la fois le puovoir rotatoire et la composition chimique.

2. Parmi les premiers on peut rappeler les modifications isomériques des carbures, $C^{20}H^{16}$, et celles de la maltose. Elles résultent de l'action de la chaleur et de celle des acides. Par exemple, l'australène, carbure dextrogyre, se change en austrapyrolène, carbure isomère lévogyre, lorsqu'il est soumis à l'influence de la chaleur. Sous l'influence des acides, la maltose se transforme en glucose, c'est-à-dire en un sucre isomérique, dextrogyre comme son générateur, mais dont le pouvoir rotatoire est notablement plus faible.

Le pouvoir rotatoire peut même disparaître par l'effet de semblables modifications dues à l'action des acides ou à celle de la chaleur. C'est ce qui arrive dans le térébenthène : soumis à l'influence de l'acide sulfurique, il donne naissance au térébène, carbure isomérique complétement inactif. La chaleur peut également priver certains corps du pouvoir rotatoire, sans changer leur composition ; sous son influence, en effet, on peut transformer, par des méthodes indirectes, l'acide tartrique lévogyre en un acide inactif isomérique. Dans toutes ces circonstances, le pouvoir rotatoire change ou s'annule dans un principe, sans que la composition de ce principe éprouve d'altération.

3. Demandons-nous maintenant ce qui arrive, lorsque le principe entre en combinaison ou donne naissance à de nouveaux composés. Il s'agit ici de faits très-essentiels ; sur leur discussion repose principalement l'importance du pouvoir rotatoire, au point de vue des études chimiques, de l'isomérie et de la conservation de l'état des corps dans leurs combinaisons et dans leurs dérivés.

Parlons d'abord des circonstances où le principe engagé dans une combinaison peut en être retiré ensuite. Tels sont les sels formés par l'acide tartrique avec les bases, ou ceux qui résultent de l'union des acides avec les alcalis organiques

doués du pouvoir rotatoire. Tels sont encore les éthers des divers alcools campholiques. En général, les combinaisons ainsi formées jouissent du pouvoir rotatoire, comme l'acide, l'alcali ou l'alcool générateurs; mais on ne connaît aucune relation nécessaire et constante entre la valeur ou même le signe du pouvoir rotatoire de la combinaison et celui du principe actif qui l'a fourni. Si l'on décompose la combinaison, de façon à reproduire ses générateurs, deux cas peuvent se présenter :

1°. On retrouve le principe actif avec sa composition, ses propriétés et son pouvoir rotatoire primitif. C'est ce qui arrive avec les tartrates, avec les sels des alcalis végétaux, avec les éthers des alcools campholiques, etc.

2°. On obtient, au lieu du principe primitif, un principe nouveau, isomérique avec lui, et doué d'un pouvoir rotatoire différent. On a exposé ces faits avec développement en parlant des combinaisons des carbures $C^{20}H^{16}$.

4. Si le pouvoir rotatoire des combinaisons les plus simples ne présente pas de relation connue avec celui des principes actifs générateurs, à plus forte raison en est-il ainsi des dérivés formés en vertu d'altérations profondes, telles que les hydratations, les oxydations, les chlorurations, les réductions, etc. Tantôt le pouvoir rotatoire diminue, comme on l'observe dans le changement de l'amidon en glucose, et dans celui du camphre en acide camphorique (oxydation); tantôt il augmente; tantôt enfin il change de signe, comme le montre la transformation du sucre de canne en sucre interverti (hydratation), etc.

En général, il ne se conserve que jusqu'à un certain terme, dans la suite des dérivés d'un corps actif. Dès que la substance éprouve une altération profonde, son pouvoir rotatoire s'évanouit. On ne connaît, par exemple, aucun cas dans lequel cette propriété subsiste au sein des dérivés par oxydation, dont la formule contient moins de carbone que celle de leurs générateurs.

5. Quoi qu'il en soit, on voit que les méthodes précédentes permettent de former une multitude de corps artificiels doués du pouvoir rotatoire. Mais jusqu'à présent les corps artificiels qui possèdent le pouvoir rotatoire dérivent en général de corps naturels doués de ladite propriété. On peut même reproduire par l'art certains principes naturels doués du pouvoir ro-

tatoire en les tirant de corps qui le possèdent déjà. Par exemple, le camphre des Laurinées s'obtient artificiellement, en oxydant le camphre de Bornéo, autre principe naturel doué du pouvoir rotatoire. Ce corps produit par l'art possède les mêmes propriétés et notamment le même pouvoir rotatoire qu'il a dans la nature (1).

Ce n'est pas qu'il soit impossible de former, au moyen de composés privés du pouvoir rotatoire, et même au moyen des éléments, des principes artificiels, identiques par leurs propriétés les plus générales avec certains corps naturels doués du pouvoir rotatoire; mais jusqu'ici le corps artificiel est toujours demeuré privé de cette propriété essentielle. Telle est, par exemple, la formation de l'acide malique inactif avec l'acide fumarique. On a également montré que l'alcool amylique, $C^{10}H^{12}O^{2}$, pouvait être obtenu avec l'amylène, $C^{10}H^{10}$, c'est-à-dire avec un corps formé lui-même par synthèse totale au moyen des éléments : mais il est à peu près certain que l'alcool amylique artificiel ne possède pas le pouvoir rotatoire. Après avoir opéré une synthèse de ce genre, il serait donc nécessaire, pour atteindre complétement le but, de communiquer au produit défini la dernière propriété qui lui manque, c'est-à-dire le pouvoir rotatoire.

6. Jusqu'ici deux faits seulement permettent de croire que cette limite n'est point infranchissable. L'un est relatif à la dextrine du ligneux (2), l'autre à un sucre qui dérive de la mannite (3).

1°. En prenant du ligneux (sous la forme de coton) et en le soumettant à l'action de l'acide sulfurique dans des conditions convenables, on le transforme en une matière gommeuse, très-soluble dans l'eau, et désignée sous le nom de ligneux soluble. Cette substance fournit avec l'eau des dissolutions parfaitement limpides et transparentes et qui ne manifestent aucun indice d'action sur la lumière polarisée. Mais si l'on soumet ce ligneux soluble à une action ultérieure et plus pro-

---

(1) PELOUZE et BIOT, *Comptes rendus*, t. XI, p. 371; 1840.

(2) BÉCHAMP, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 463; 1856.

(3) BERTHELOT, même Recueil, 3e série, t. L, p. 369; 1857. — *Voir* le présent ouvrage, t. II, p. 650.

longée des acides, on le transforme d'abord en une matière isomérique, la dextrine de lichen, laquelle possède un pouvoir rotatoire à droite [illegible], puis en une glucose également dextrogyre.

L'absence du pouvoir rotatoire dans le lichen [illegible] est d'autant plus remarquable, que ce même pouvoir existe au plus haut degré dans l'amidon soluble, modification de l'amidon obtenue dans des conditions tout à fait comparables, et dont la formation précède [illegible] celle d'une dextrine particulière dextrogyre et [illegible] d'une glucose dextrogyre.

2°. On a dit plus haut [illegible] dans des conditions de fermentation [illegible] obtenu avec la mannite et avec la glycérine, substances [illegible] du pouvoir rotatoire, une glucose [illegible]. L'existence de cette glucose et les conditions expérimentales de sa formation sont nettement définies. Sa production prouve qu'elle tire ses éléments de la mannite et de la glycérine. Enfin elle possède le pouvoir rotatoire d'une manière [illegible]. Mais il est difficile de la préparer en quantité un peu considérable, circonstance qui s'est opposée jusqu'ici à la détermination numérique précise de son pouvoir rotatoire.

A la probabilité qui résulte de ces deux faits, relativement à la production artificielle du pouvoir rotatoire moléculaire, on peut en joindre une autre appuyée sur le développement de ce même pouvoir dans les cristaux de [illegible] de soude, et sur les relations qui existent entre ce pouvoir et l'hémiédrie cristallographique des substances qui le manifestent. Ces dernières relations tendent en effet, comme on le verra bientôt, à donner au pouvoir rotatoire une signification géométrique et à l'assimiler à une espèce d'aimantation que l'on peut dans certains cas modifier ou faire disparaître à volonté : ce qui permet d'espérer que l'on réussira quelque jour à le développer par des actions purement physiques. Remarque d'autant plus essentielle, que le pouvoir rotatoire constitue, dans les tentatives de synthèse de beaucoup de composés naturels, un obstacle qui n'a point encore été surmonté.

Nous sommes ainsi conduits à parler des relations qui existent entre le pouvoir rotatoire et l'hémiédrie; elles jettent le jour le plus vif sur la nature véritable du pouvoir rotatoire.

§ 4.

Il existe un certain nombre de corps qui, au moment où ils cristallisent, peuvent offrir le phénomène de l'hémiédrie. Cette hémiédrie présente divers caractères. Tantôt les cristaux hémièdres fournis par une subtance sont tous superposables : c'est le cas de l'hémiédrie simple dans le système cubique et dans celui du prisme droit à base carrée. Tantôt au contraire une même substance fournit deux espèces de cristaux hémièdres, symétriques, mais non superposables. Ces deux genres de cristaux sont distingués par les noms de cristaux hémièdres à droite et de cristaux hémièdres à gauche. On les observe dans les quatre derniers systèmes, par le fait de l'hémiédrie simple, et dans les deux premiers systèmes cristallins, par le fait de deux hémiédries coexistantes. Les deux espèces de cristaux hémièdres sont parfaitement symétriques, quoique non superposables : l'un représente l'image de l'autre, vue dans un miroir. Leur densité, leur aspect, leur solubilité, leur saveur, en un mot presque toutes leurs propriétés physiques et chimiques sont d'ailleurs identiques. On peut les obtenir au moyen d'un même corps et dans une même cristallisation. Citons comme exemple le quartz et le chlorate de soude, en chimie minérale, le formiate de strontiane et le paratartrate double de soude et d'ammoniaque, en chimie organique.

Les corps susceptibles de cette double hémiédrie dans deux sens opposés, mais non superposables, se partagent en groupes très-distincts, suivant que l'hémiédrie persiste ou non avec un sens déterminé, lorsque l'on redissout les cristaux qui la présentent et qu'on les fait reparaître par une nouvelle cristallisation.

En effet, si dans une cristallisation de chlorate de soude ou de formiate de strontiane on met à part, d'un côté, les cristaux hémièdres dans un sens et, d'un autre côté, les cristaux symétriques, et si on fait dissoudre et cristalliser séparément chaque espèce de cristaux, la dissolution des cristaux hémièdres à droite fournira à la fois des cristaux hémièdres à droite et des cristaux symétriques et hémièdres à gauche. Il en sera de même de la dissolution des cristaux primitivement hémièdres

à gauche, c'est-à-dire que les deux espèces de cristaux se comporteront exactement de la même manière. Bref, dans le phénomène de la dissolution, tel qu'on l'observe avec le chlorate de soude, l'hémiédrie des cristaux qui reparaissent n'a aucune relation avec celle des cristaux qui ont été dissous.

Mais si l'on réalise la même expérience avec le paratartrate de soude et d'ammoniaque, chaque espèce de cristaux hémièdres fournira seulement des cristaux hémiédriques de même sens que ceux dont ils proviennent, c'est-à-dire que les cristaux droits produiront seulement des cristaux droits, et les cristaux gauches produiront seulement des cristaux gauches. Dans ce cas, la nature de l'hémiédrie persiste donc après la dissolution.

Or, si l'on étudie comparativement les propriétés optiques des cristaux qui manifestent des phénomènes si différents et celles de leur dissolution, on reconnaît que la permanence de l'hémiédrie dans les cristaux est liée avec l'existence du pouvoir rotatoire moléculaire dans les dissolutions des corps qui la manifestent : c'est le cas du paratartrate de soude et d'ammoniaque. Au contraire, si la nature de l'hémiédrie ne persiste pas dans les cristaux, après qu'ils ont subi une dissolution, la liqueur à laquelle ils donnent naissance n'agit pas sur la lumière polarisée : tel est le cas du chlorate de soude.

Cette remarque fondamentale est devenue l'origine d'une relation essentielle entre la forme cristalline d'un corps et son pouvoir rotatoire (1). Il suffit de concevoir la proposition réciproque. En effet, si l'on étudie les cristaux des corps doués du pouvoir rotatoire moléculaire, on reconnaît qu'ils sont tous hémiédriques ou peuvent le devenir dans des conditions convenables. Leur hémiédrie appartient toujours à l'hémiédrie non superposable. Enfin, ces cristaux hémiédriques, étant redissous, fournissent de nouveaux cristaux, hémièdres comme eux et tous dans le même sens; mais ils ne donnent jamais deux espèces de cristaux hémièdres et symétriques. Ainsi, par exemple, si l'on prend les deux espèces de cristaux fournis par le paratartrate de soude et d'ammoniaque, on reconnaît que ces deux es-

(1) *Voir* sur cette relation les travaux de M. PASTEUR dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* et dans les *Annales de Chimie et de Physique*, depuis 1848.

pèces de cristaux produisent des dissolutions douées de pouvoirs rotatoires absolument égaux, mais de sens opposé. La dissolution des uns est dextrogyre, celle des autres est lévogyre. Bref les deux pouvoirs rotatoires de ces deux espèces de cristaux sont symétriques et non identiques, absolument comme les cristaux qui les fournissent. On entrevoit ici une sorte de lien rationnel entre les deux propriétés : la dissymétrie physique s'accuse à la fois par l'hémiédrie non superposable et par le pouvoir rotatoire.

§ 5.

1. Cette relation conduit aux plus curieuses conséquences au point de vue de l'isomérie. En effet, si l'on prend les deux paratartrates doubles, l'un lévogyre et l'autre dextrogyre, pour en extraire les acides qu'ils renferment, on obtient deux acides tartriques parfaitement semblables par presque toutes leurs propriétés, telles que la densité, la solubilité, la forme cristalline, les affinités, etc. Deux caractères seulement les distinguent : le sel lévogyre fournit un acide lévogyre et hémièdre à gauche, et le sel dextrogyre fournit un acide dextrogyre et hémièdre à droite, parfaitement symétrique avec le précédent. On voit que les caractères d'hémiédrie et de pouvoir rotatoire opposés qui appartenaient aux sels se sont conservés dans les acides eux-mêmes.

Reportons-nous maintenant à l'origine des phénomènes que nous étudions : les deux sels symétriques ont été obtenus avec l'acide paratartrique, corps inactif et non hémièdre. Cet acide se trouve donc maintenant séparé en deux nouveaux acides, isomères entre eux et avec l'acide primitif, doués tous deux du même pouvoir rotatoire et de la même hémiédrie, au signe près, en un mot symétriques l'un par rapport à l'autre sous ce double rapport, et identiques dans toutes les propriétés qui ne dépendent point de la symétrie.

2. Toutes les combinaisons de ces deux acides avec les bases et avec les composés privés du pouvoir rotatoire sont également isomères. Ils se distinguent comme leurs générateurs parce qu'ils sont symétriques au point de vue du pouvoir rotatoire et de l'hémiédrie. Sous tous les autres rapports, ils sont iden-

tiques : isomorphisme, densité, solubilité, valeur numérique du pouvoir rotatoire, proportion d'eau de cristallisation, réactions diverses, température de décomposition, etc., tout concourt à rapprocher les deux séries de sels et de composés dont il s'agit.

L'acide lévogyre et ses sels sont identiques à l'acide tartrique et aux tartrates ordinaires.

3. Après avoir ainsi opéré l'analyse de l'acide paratartrique, on peut en réaliser la synthèse. En effet si l'on combine ensemble à poids égaux les deux acides tartriques, l'acide lévogyre et l'acide dextrogyre, on régénère l'acide paratartrique qui les a fournis, c'est-à-dire un corps acide qui diffère seulement de chacun d'eux par la neutralisation de l'hémiédrie et par celle du pouvoir rotatoire.

En résumé il existe trois acides tartriques isomères distincts par le pouvoir rotatoire et par l'hémiédrie.

4. En se fondant sur des considérations et sur des expériences tirées du même ordre d'idées, on est conduit à joindre à ces trois corps un quatrième acide tartrique, complétement et véritablement inactif. Ce qui le caractérise surtout, c'est qu'il est privé de l'aptitude à se dédoubler en deux acides symétriques, doués du pouvoir rotatoire et de l'hémiédrie.

5. Bref, il existe quatre acides tartriques isomères, jouissant de la même formule, de la même capacité de saturation et des mêmes propriétés générales, propres à former quatre séries de combinaisons isomères qui présentent entre elles les mêmes relations que les acides dont elles dérivent et qu'elles peuvent régénérer. Ce sont :

1°. L'acide tartrique droit, dextrogyre, hémièdre à droite :

$$\underset{+}{\mathrm{T}}.$$

2°. L'acide tartrique gauche, lévogyre, hémièdre à gauche :

$$\underset{-}{\mathrm{T}}.$$

3°. L'acide tartrique optiquement neutre (racémique ou paratartrique) :

$$\underset{n}{\mathrm{T}},$$

lequel résulte de la combinaison des deux précédents.

4°. Enfin l'acide tartrique optiquement inactif :

$$T_0.$$

6. Envisageons ces acides au point de vue de leurs métamorphoses réciproques.

1°. Au moyen de l'acide paratartrique, on produit les trois autres; savoir, les acides actifs, au moyen des sels doubles de soude et d'ammoniaque; l'acide inactif, en modifiant certains composés, l'éther paratartrique en particulier, sous l'influence de la chaleur.

Avec l'acide paratartrique, on obtient encore l'acide droit, en soumettant le premier corps à l'action de certains ferments qui détruisent l'acide gauche d'une manière exclusive.

2°. Avec l'acide droit ou avec l'acide gauche on peut également former les trois autres; car l'éther tartrique gauche (et sans doute aussi l'éther droit) soumis à l'influence de la chaleur, fournit de l'acide paratartrique.

3°. Mais avec le quatrième acide on ne sait pas revenir aux trois autres.

7. Si l'on généralise ces résultats, on est conduit à penser que tout corps doué du pouvoir rotatoire moléculaire doit produire les quatre types précédents, bien que l'on ne sache point en général les développer artificiellement et que l'on n'ait même point cherché à le faire dans d'autres circonstances. Ceci résulte du caractère purement géométrique de toute cette théorie. On peut dès lors regarder comme probable son application aux alcalis, aux alcools, aux aldéhydes, etc., doués du pouvoir rotatoire, et à leurs combinaisons : ce qui généralise extrêmement la portée de ces relations d'isomérie cristallographique.

§ 6.

1. Ce n'est pas tout : l'union de tels corps les uns avec les autres donne lieu à une nouvelle diversité dans les corps isomères. En effet, si les acides tartriques droit et gauche se comportent exactement de la même manière vis-à-vis des corps privés du pouvoir rotatoire, il n'en est plus de même lorsqu'on les fait agir sur les corps qui jouissent de cette propriété. Par exemple, la cinchonine, base optiquement active, forme avec les acides

tartriques droit et gauche deux tartrates dissymétriques, doués d'une stabilité et d'une solubilité différentes. Ils cristallisent directement avec une proportion d'eau inégale qu'ils ne perdent pas à la même température; on peut même tirer parti de cette dissymétrie pour dissocier l'acide paratartrique, en le combinant avec un corps optiquement actif, ce qui donne naissance à deux tartrates dissymétriques et distincts par leur solubilité.

2. Si l'on admet par hypothèse qu'il existe quatre cinchonines :

L'une dextrogyre.................. C_{+}

L'autre lévogyre.................. C_{-}

Une troisième optiquement neutre ... C_{n}

La dernière inactive................ C_{0}

correspondantes aux quatre acides tartriques, il résultera de la combinaison de ces deux groupes de corps seize sels distincts et isomériques, symétriques deux à deux :

$T_{+}C_{+}$,	$T_{+}C_{-}$,	$T_{+}C_{n}$,	$T_{+}C_{0}$,
$T_{-}C_{+}$,	$T_{-}C_{-}$,	$T_{-}C_{n}$,	$T_{-}C_{0}$,
$T_{n}C_{+}$,	$T_{n}C_{-}$,	$T_{n}C_{n}$,	$T_{n}C_{0}$,
$T_{0}C_{+}$,	$T_{0}C_{-}$,	$T_{0}C_{n}$,	$T_{0}C_{0}$.

Quatre seront inactifs; mais un seul sera à la fois inactif et formé d'éléments inactifs : c'est celui qui répond aux sels formés par un acide inactif et par une base inactive.

3. Quelque grande que soit cette variété des corps isomères résultant des diversités du pouvoir rotatoire, elle ne paraît point encore embrasser tous les cas. En effet, on a vu que l'étude de l'essence de térébenthine et de ses isomères, tant naturels qu'artificiels, conduit à admettre un nombre probablement illimité de carbures isomères doués du pouvoir rotatoire, et distincts également par plusieurs autres propriétés physiques et chimiques. Or la plupart de ces carbures ne paraissent offrir les uns par rapport aux autres aucune relation générale de symé-

trie, analogue aux précédentes ou susceptible de rentrer dans les mêmes cadres systématiques. En un mot, leurs pouvoirs rotatoires sont représentés par des nombres indépendants les uns des autres. Entre ces corps, les relations paraissent du même ordre que celles qui pourraient exister entre diverses barres d'acier, semblables de tout point, à cela près qu'elles seraient inégalement aimantées. De là une nouvelle variété d'isomères, dont la multitude se quadruple, si l'on applique à chacun d'eux les inductions précédentes. En effet, chacun d'eux pourra sans doute manifester quatre états analogues aux quatre acides tartriques, et ces états se retrouveront dans l'étude des dérivés qui répondent à chacun de ces carbures, c'est-à-dire du camphre, de l'alcool campholique (isomère du camphre de Bornéo), de l'acide camphorique, etc. Chacun de ces corps offrant des propriétés constantes et définies, il en résulte que les quatre alcools campholiques de chaque groupe pourront devenir l'origine de quatre séries correspondantes d'éthers et de dérivés, semblables à ceux des alcools en général, et de plus susceptibles des mêmes relations réciproques que les divers acides tartriques. Il en résultera un nombre presque infini d'isomères que l'on ne saurait guère distinguer, si ce n'est par l'analyse la plus subtile. Leur étude et la discussion de leurs caractères sont cependant d'une haute importance dans l'étude et dans la reproduction des essences, des aldéhydes, des acides, en un mot des nombreux principes naturels qui se rattachent aux mêmes carbures d'hydrogène.

SECTION VII.

ISOMÉRIE PHYSIQUE.

---

§ 1.

On désigne sous le nom d'*isomérie physique* les divers états qu'un même principe défini peut affecter lorsqu'il est libre, mais qu'il ne conserve pas en passant par des combinaisons ou même par des dissolutions. En général, ces divers états peuvent être changés les uns dans les autres sous l'influence de causes purement physiques. Souvent même plusieurs de ces

états reviennent spontanément à un seul d'entre eux, sous l'influence du temps et des conditions du milieu ambiant. Ce qui caractérise surtout ce genre d'isomérie, c'est qu'il dépend essentiellement de l'état antérieur du corps qui le manifeste et des influences physiques ou chimiques dont ce corps a subi l'action préalable. On rencontre à chaque pas cette isomérie dans l'étude des matières organiques, et elle joue un grand rôle dans celle des principes immédiats, tels que le ligneux, l'amidon, l'albumine, la fibrine, etc., qui constituent la trame des tissus organisés.

Les variations ainsi produites dans l'état d'un principe défini apparaissent surtout dans ses propriétés physiques. Elles exercent également une certaine influence sur ses réactions chimiques : car ces variations changent nécessairement la distance et l'arrangement relatif des molécules, et, par conséquent, modifient les résultantes des actions que ces molécules exercent les unes par rapport aux autres et par rapport à celles des autres corps.

Les phénomènes de l'isomérie physique appartiennent à trois catégories principales :

1°. Ils peuvent résulter de l'influence momentanée d'une cause physique, telle que le mouvement vibratoire, la chaleur, la lumière, l'électricité, etc., dont les effets disparaissent dès que cette influence cesse de s'exercer.

2°. Le changement imprimé à l'état d'un corps par une cause physique ou chimique subsiste, alors même que cette cause a cessé d'agir; mais au bout d'un certain temps le corps revient graduellement à son état primitif. Tels sont les états dus à la phosphorescence, à la surfusion, à la sursaturation, à la cohésion, à la mise en liberté d'un corps du sein d'une combinaison.

3°. Les états du principe défini, une fois acquis, subsistent indéfiniment, tant qu'il n'éprouve pas l'effet d'agents nouveaux propres à les faire disparaître. C'est ce qui arrive dans les états dus au dimorphisme, à l'aimantation et dans plusieurs de ceux qui résultent de la cohésion et de la mise en liberté d'un corps contenu dans une combinaison.

Entre ces états pour ainsi dire définitifs et les états transitoires compris dans la catégorie précédente, il n'y a point de séparation absolue. Ce n'est pas tout : les états transitoires qui

subsistent après que la cause qui les produit a cessé d'agir, se rattachent également par des degrés continus avec ceux qui disparaissent en même temps que la cause physique qui les détermine. Bref, on ne saurait tracer une ligne de démarcation absolue entre ces trois ordres de phénomènes.

Quoi qu'il en soit, leur intérêt est très-grand au point de vue des théories moléculaires. Non-seulement une corrélation directe se trouve établie par là entre la structure des corps et la nature des forces dont ces mêmes corps ont subi l'action préalable; mais encore la diversité de cette structure mérite une attention toute particulière. En effet, dans toutes ces modifications, tantôt stables pendant un temps plus ou moins long, tantôt, au contraire, cessant avec la cause qui les produit, on voit un même corps apte à se présenter sous une grande multiplicité d'états isomériques, variables par degrés indéfinis. Une telle variété est en apparence contradictoire avec les idées relatives à la permanence des propriétés qui caractérisent les principes immédiats. Toutefois cette permanence n'en doit pas moins être regardée comme une sorte de terme de comparaison, auquel on doit toujours ramener la définition du principe immédiat. Ce qui nous y oblige, c'est que la diversité indéfinie dont il s'agit est en général peu profonde et due à des actions accidentelles; le plus souvent elle ne tarde point à s'effacer d'elle-même sous la seule influence du temps : le corps revient ainsi à un état normal auquel toutes ses propriétés physiques et chimiques doivent être ramenées de préférence.

On va résumer brièvement les faits relatifs à ces divers états isomériques, en les coordonnant d'après la nature des causes qui leur donnent naissance, à savoir les agents mécaniques, la cohésion, la cristallisation, la chaleur, la lumière, l'électricité, le magnétisme, la dissolution, le passage par une combinaison.

§ 2.

Agents mécaniques et cohésion.

1. Sans insister sur les modifications transitoires imprimées aux corps par l'état de mouvement ou de vibration, états dont la décomposition brusque des substances détonantes semble

accuser l'importance chimique, on se bornera à parler des états permanents.

2. L'état des corps solides peut être modifié par des influences purement mécaniques, telles que la compression, l'écrouissage, etc., toutes causes qui modifient non-seulement la densité, mais aussi jusqu'à un certain point les affinités des corps qui les subissent. Ces causes paraissent d'ailleurs n'être susceptibles d'exercer leur influence que sur les corps amorphes et non sur les corps cristallisés. C'est à cet ordre de phénomènes que se rattachent les effets qui résultent du rapprochement mécanique plus ou moins grand des mêmes particules matérielles, toutes les fois que ce rapprochement n'est point lié à quelque cause essentiellement différente, telle que la cristallisation d'un corps préalablement amorphe, la métamorphose d'un corps qui perd de la chaleur latente retenue jusqu'alors, etc.

3. Au même ordre de faits paraissent se rattacher les modifications successives affectées par un précipité, toutes les fois que ce précipité conserve l'état amorphe pendant la durée des changements qu'il éprouve. Ces modifications sont accusées par un accroissement de densité et de résistance aux agents chimiques. Si on les assimile ici à celles que produit l'influence des agents mécaniques, ce n'est toutefois que par voie d'induction, en supposant qu'elles résultent uniquement de la diminution des distances intermoléculaires primitives, et en regardant cet effet comme équivalent à celui d'une compression. Mais nous touchons maintenant aux phénomènes qui relèvent de la cohésion.

4. Le mot cohésion offre plusieurs sens très-distincts et qu'il importe de préciser. Nous distinguerons la cohésion de masse et la cohésion moléculaire. On entendra dans ce livre sous le nom de *cohésion de masse* l'état d'agglomération ou de division d'une même substance définie. Un corps déterminé est plus ou moins cohérent, suivant qu'il est pris en masse ou réduit en poussière; s'il est pulvérisé, il sera plus promptement dissous par les menstrues convenables, plus rapidement attaqué par les agents chimiques. On distinguera également divers degrés de cohésion dans un même corps, suivant que ses diverses parties seront pressées les unes contre les autres, de façon à former un tout continu, ou qu'elles laisseront entre elles des

intervalles appréciables; il en sera de même suivant qu'un principe cristallisé offrira des clivages plus ou moins nombreux, plus ou moins faciles. Toutes ces circonstances varient avec les conditions dans lesquelles le corps dont il s'agit a pris l'état solide. Ce sont des propriétés de cet ordre, dues exclusivement à la cohésion de masse, qui distinguent le sel gemme des mines du chlorure de sodium des salines, le sucre candi du sucre en pain. Ici les différences d'action sont dues uniquement à l'étendue variable des surfaces mises en contact dans un temps donné avec le menstrue ou avec l'agent chimique; mais il n'y a en réalité aucune diversité physique ou chimique qui tienne à la constitution moléculaire du corps étudié. Car il suffit d'atténuer les corps jusqu'à un point suffisant par la pulvérisation, pour voir s'évanouir toute espèce de différence due à la cohésion de masse. En réalité, ce genre de la cohésion représente seulement un phénomène d'isomérie apparente.

5. Dans la *cohésion moléculaire*, au contraire, un même corps se manifeste sous des états qui demeurent différents, quelle que soit la division mécanique que l'on fasse subir à ce corps : ces états paraissent dépendre de certaines diversités dans l'arrangement intime de particules chimiquement identiques. Ici chaque molécule constitue, pour ainsi dire, un édifice formé avec les mêmes matériaux que les molécules isomériques, mais avec des degrés de stabilité très-différents et qui dépendent de l'agrégation intérieure de la molécule. Tels sont les états divers de l'alumine et du peroxyde de fer, variables suivant leur hydratation et la température à laquelle ces corps ont été portés. Tels sont aussi les états multiples et plus ou moins cohérents de l'amidon, du ligneux et des corps gélatineux qui existent dans les divers végétaux ou dans les divers organes d'un même végétal. Cette multiplicité d'états caractérise la plupart des principes amorphes; elle appartient à presque toutes les substances qui jouent un rôle dans l'organisation des tissus végétaux et animaux. Elle répond à des différences physiques et chimiques qui peuvent être parfois extrêmement tranchées. En effet, un même principe, le ligneux par exemple, peut se manifester, tantôt à l'état de corps soluble dans l'eau bouillante et même dans l'eau froide, tantôt à l'état de corps distensible par cette même eau et facilement attaquable par les

acides, tantôt enfin à l'état de corps inattaquable par l'eau chaude et très-lentement altérable par les acides.

On réussit souvent à passer de l'un de ces états à l'autre en employant des agents chimiques convenablement choisis. C'est particulièrement ainsi que l'on peut désagréger les états les plus stables, de façon à les changer dans les états les plus altérables et les plus solubles. Par exemple, sous l'influence des acides ou des alcalis, on désagrége peu à peu le ligneux, même le plus cohérent, et on finit par l'amener à l'état de ligneux soluble dans l'eau froide. On opère des changements analogues sur l'amidon, mais sans changer d'ailleurs son état moléculaire en tant que principe défini. La permanence du principe défini est tout à fait essentielle à démontrer : elle est établie dans le cas présent par l'invariabilité d'une propriété numérique très-délicate, à savoir, le pouvoir rotatoire de l'amidon, lequel demeure constant durant toute la série des transformations qui précèdent l'état de dextrine. Réciproquement, on peut, dans certains cas, passer d'un état de cohésion déterminée, à un état de cohésion plus grande, comme le prouve la métamorphose du papier dans la substance isomérique désignée sous le nom de *parchemin végétal*. Cette dernière substance s'obtient en trempant le papier dans l'acide sulfurique pris sous un degré de concentration convenable.

Terminons par deux remarques fondamentales. Tous les états dus à l'influence de la cohésion n'appartiennent qu'aux solides, et ils peuvent en général être ramenés à volonté et sans difficulté à un même état commun et définitif, lequel caractérise essentiellement le principe immédiat.

§ 3.

Cristallisation.

1. En dehors des variations transitoires et indéfinies que la cohésion peut communiquer à l'état d'un corps, on doit ranger toute une catégorie de phénomènes d'isomérie physique, plus nettement définis, et qui semblent devoir être attribués à des causes géométriques : on veut parler des phénomènes relatifs à la cristallisation. Examiné à ce point de vue,

le même principe peut se présenter sous la même forme solide avec plusieurs états physiques tout à fait distincts. Ce sont l'état amorphe et les divers états cristallisés.

2. *État amorphe.* — L'état amorphe se produit très-souvent lorsqu'un corps passe brusquement de l'état liquide à l'état solide, soit qu'il se précipite au sein d'un dissolvant ou qu'il sorte d'une combinaison, soit enfin qu'il se solidifie sous l'influence d'un refroidissement brusque, après avoir été fondu. L'état amorphe est susceptible d'un grand nombre de variétés distinctes. Mais les considérations relatives à cet état et à ses variétés rentrent en général dans les développements relatifs à la cohésion. Il suffit de dire ici que l'état amorphe appartient particulièrement aux corps résineux et à la plupart des précipités, dans les premiers moments de leur formation.

3. *Etat cristallisé en général.* — A l'état amorphe est opposé l'état cristallisé. La plupart des corps qui se présentent sous l'état amorphe peuvent aussi exister à l'état de cristaux. Il suffit de les dissoudre ou de les fondre, puis de les laisser se solidifier lentement, ou se séparer lentement de leurs dissolutions, pour les voir reprendre l'état cristallisé. Il y a plus, les précipités passent en général spontanément de l'état amorphe à l'état cristallisé au bout d'un certain temps, et ce phénomène s'accompagne parfois d'un certain changement dans leur hydratation. En même temps, ils deviennent plus réfractaires à l'action des corps capables de la décomposer.

Entre l'état amorphe et l'état cristallisé, on peut faire la distinction suivante : l'état cristallisé représente une forme fondamentale et un état déterminé, généralement unique, tandis que l'amorphisme semble répondre à une infinité d'états.

Cependant, même dans l'état cristallisé, on doit faire certaines divisions, les unes relatives aux formes secondaires, d'autres à l'hémiédrie, d'autres enfin au dimorphisme.

1°. Un corps déterminé peut offrir le même système cristallin, dérivé du même type fondamental, mais avec des formes secondaires plus ou moins développées, suivant le milieu au sein duquel s'opère la cristallisation. De semblables phénomènes prouvent que plusieurs états d'équilibre distincts sont compatibles avec l'existence d'une même substance cristallisée. Mais les variations ainsi amenées dans l'état physique du

corps sont si légères, qu'elles n'exercent, la plupart du temps, aucune influence marquée sur ses propriétés chimiques. Cependant on doit noter en passant la résistance inégale aux agents de dissolution des faces non symétriques d'un cristal, leur dureté inégale, etc.

2°. L'hémiédrie constitue aussi un caractère distinctif d'une grande importance entre les états d'une même substance cristallisée. Mais on n'en parlera pas ici, ce point ayant été développé ailleurs à l'occasion du pouvoir rotatoire.

3°. Le dimorphisme établit une différence non moins essentielle entre les états d'une même substance. Un même corps en effet peut affecter deux formes cristallines incompatibles, et d'ordinaire appartenant à deux systèmes différents : ces deux états se distinguent l'un de l'autre par une densité, par des coefficients de dilatation, par des propriétés optiques tout à fait différents; ils opposent même une résistance inégale à l'influence des dissolvants et des réactifs. Les exemples de dimorphisme sont assez rares en chimie organique, aussi bien qu'en chimie minérale. Il est digne de remarque que les deux formes incompatibles sont en général des formes limites par rapport aux deux systèmes cristallins auxquels elles appartiennent : le calcul permet de passer de l'une à l'autre à l'aide d'un léger changement dans les angles du prisme fondamental. Ce même passage s'opère d'ailleurs en général par la voie expérimentale et par le seul emploi des dissolvants. Dans tous les cas, l'existence de chacune des formes cristallines incompatibles correspond à des conditions physiques constantes et faciles à déterminer.

§ 4.

Chaleur.

1. Les modifications physiques imprimées aux corps par la chaleur appartiennent à deux catégories distinctes, selon qu'elles sont transitoires et susceptibles de cesser en même temps que l'action de la chaleur; ou bien selon qu'elles subsistent pendant un certain temps, après que cette action a cessé. On n'insistera pas sur les premières, dont le type se trouve dans les différences momentanées qui existent entre l'état d'un

corps chaud et celui d'un corps froid; mais il est essentiel de signaler les faits relatifs aux modifications permanentes. Ils concernent principalement les phénomènes de trempe et ceux de surfusion.

2. *Surfusion.* — Un corps récemment fondu peut demeurer liquide à la température ordinaire, ou du moins, à une température beaucoup plus basse que celle de sa fusion normale. Le soufre, l'acide acétique, le thymol, la naphtaline nitrée, le bromure d'allyle, offrent des exemples très-nets de ce genre de phénomènes. Les effets dont il s'agit semblent dus à une conservation anormale de la chaleur latente de fusion, jusqu'au-dessous des limites régulières auxquelles elle aurait dû se dissiper. Cette chaleur latente anormale disparaît sous l'influence d'un repos prolongé. Sa conservation coïncide avec un certain changement dans la densité, dans les autres propriétés physiques et sans doute aussi dans certaines propriétés chimiques.

3. Les variations qui surviennent dans l'état d'un corps, à la suite de la fusion, peuvent se manifester encore par des phénomènes tout autres que ceux qui résultent de la permanence de sa liquidité. En effet, les propriétés d'un corps qui vient d'être fondu, puis solidifié, peuvent différer à certains égards de celles du corps primitif. Les changements sont relatifs au point de fusion, à la densité liquide ou solide et même à la solubilité: on les observe particulièrement dans l'étude des corps gras, des résines et des matières cireuses.

Les stéarines et les margarines, par exemple, étant fondues et portées à une température notablement supérieure à celle de leur point de fusion normal, peuvent demeurer ensuite liquides à une température inférieure à celle de ce même point de fusion. Si l'on continue à les refroidir, elles finissent cependant par se solidifier; mais, dans l'état solide ainsi déterminé, les stéarines et les margarines ne possèdent plus la même densité qu'elles présentaient avant l'expérience à la même température. Si l'on échauffe de nouveau ces substances, elles entrent en fusion à une température beaucoup plus basse que celle à laquelle elles avaient fondu la première fois, et elles fournissent un liquide qui n'offre pas toujours la même densité qu'il possédait d'abord à la même température. Voilà donc des

changements non douteux apportés par la fusion à l'état physique des stéarines et des margarines. Mais les états ainsi acquis n'ont rien de définitif. En effet, il suffit de rendre liquides par une deuxième fusion les stéarines et les margarines, puis de les maintenir pendant longtemps à une température inférieure à celle du point de fusion normal, mais supérieure à celle de la nouvelle fusion, pour les voir à la fin se solidifier spontanément et reprendre leur état primitif.

Ce ne sont point les seules modifications qu'on puisse leur faire éprouver. En effet, les mêmes corps gras neutres, s'ils ont été simplement fondus, en se gardant de dépasser la température nécessaire pour produire cet effet, puis s'ils ont été solidifiés par refroidissement, peuvent ensuite être chauffés de nouveau à cette même température sans se liquéfier; pour parvenir à les fondre, il devient nécessaire de les chauffer la seconde fois plus fortement que la première. Ainsi, par suite de la première action qu'ils ont éprouvée, leur point de fusion se trouve porté plus haut de quelques degrés; leur densité, tant à l'état solide qu'à l'état liquide, varie en même temps et devient différente de la densité normale. Mais tous ces états, produits sous l'influence de la chaleur, n'ont point une durée indéfinie. Il suffit d'abandonner les corps gras neutres à eux-mêmes pour les voir, sous la seule influence d'un repos prolongé, revenir à leur état primitif.

Les modifications physiques que la chaleur développe dans les corps peuvent encore s'accuser par des différences chimiques et surtout par certaines différences dans l'action des dissolvants. C'est ainsi que l'acide azomarique récemment fondu se dissout aisément dans l'alcool; mais bientôt la liqueur se trouble; l'acide se précipite en gouttelettes résineuses et amorphes; enfin ces gouttelettes finissent par changer d'état à leur tour et par cristalliser. Les solutions aqueuses de thiosinammine présentent des phénomènes analogues. On peut les expliquer en admettant que les corps en dissolution éprouvent ici des changements successifs comparables à ceux que les stéarines et les margarines fondues subissent dans les circonstances décrites ci-dessus.

4. *Trempe.* — Rapprochons des effets précédents ceux que la trempe détermine. Dans cette circonstance, les diverses particules d'un corps liquide brusquement refroidi se

solidifient sans prendre l'état de stabilité maximum qui correspond à un arrangement régulier et produit sous l'influence d'un refroidissement lent. Ces effets sont particulièrement accusés dans l'étude des résines et des corps vitreux. Ils sont surtout accusés par des différences de densité, de dureté, de cristallisation, etc. Ils semblent même s'étendre jusqu'aux propriétés chimiques des corps : du moins plusieurs faits tendent à établir que la surface des solides vitreux obtenus par la trempe est plus difficile à attaquer par des agents chimiques que les portions intérieures qui ont subi un refroidissement plus lent.

§ 5.

Électricité, magnétisme, lumière.

1. A côté des états plus ou moins permanents développés par la chaleur viennent se ranger les modifications transitoires imprimées aux corps sous d'autres influences purement physiques, et dont l'intervention dans les phénomènes chimiques a été moins remarquée. Telles sont les influences de l'électricité, du magnétisme, de la lumière, etc.

2. *Électricité.* — On peut charger un corps d'électricité positive ou négative, ce qui modifie plusieurs de ses propriétés. On peut également lui communiquer transitoirement des propriétés nouvelles, en le plaçant au pôle d'une pile, etc.

3. *Magnétisme.* — Entre l'état naturel d'un corps, celui du même corps rendu momentanément magnétique, et surtout celui du même corps aimanté d'une manière permanente, il existe certaines différences d'ordre physique et même d'ordre chimique. Ainsi, par exemple, l'oxydabilité d'un barreau d'acier naturel et celle du même barreau aimanté paraissent être sensiblement différentes.

4. *Lumière.* — Ici viennent se ranger les phénomènes de la phosphorescence développée dans les corps insolés, et surtout les phénomènes photographiques, dans lesquels un corps soumis à l'action de la lumière acquiert une activité chimique toute spéciale et exerce des réductions ou des oxydations qu'il n'accomplirait point dans l'obscurité. Les propriétés chimiques acquises sous l'influence de la lumière semblent même per-

sister pendant quelque temps, à la manière de la phosphorescence, dans certains des corps qui les présentent, après que ces corps ont été soustraits à ladite influence. Malgré les applications nombreuses que ces états présentent dans l'étude des métamorphoses chimiques accomplies sous l'influence de la lumière, dans les végétaux et dans les animaux, on doit se borner ici à les signaler comme l'une des applications de l'isomérie physique, sans s'étendre davantage sur un semblable sujet.

§ 6.

Dissolution.

Les corps peuvent manifester certains changements d'état sous l'influence d'un dissolvant, soit au moment où ils s'unissent avec lui, soit au moment où ils s'en séparent. Pour constater de tels effets, il suffit d'observer plusieurs dissolutions, à l'instant même où elles viennent de se produire. Elles ne possèdent alors ni la même densité, ni le même pouvoir rotatoire, ni en général les mêmes propriétés qu'elles affecteront plus tard d'une manière définitive. C'est ce qui arrive, par exemple, aux dissolutions aqueuses de glucose. Récemment préparées, elles possèdent un pouvoir rotatoire double de celui des mêmes solutions conservées depuis quelque temps. Mais on les amène de suite à leur état final, en les chauffant jusqu'à 100 degrés. Des faits analogues, quoique moins accusés, s'observent également dans le mélange de deux liquides, solubles l'un dans l'autre, tels que l'essence de térébenthine et l'alcool. Enfin l'eau bouillante modifie certains corps, en augmentant leur solubilité.

Inversement, plusieurs dissolutions, étant concentrées jusqu'au point normal de la saturation opérée à froid, refusent de cristalliser; elles peuvent même perdre une nouvelle proportion du dissolvant, sans déposer aucune portion du corps dissous. Ces phénomènes sont connus sous le nom de sursaturations; ils établissent l'existence de certains états particuliers dans le système des corps qui constituent les dissolutions. En effet, on peut obtenir deux dissolutions constituées par les mêmes particules, unies sous les mêmes poids relatifs, c'est-

à-dire deux dissolutions pondéralement identiques, et cependant distinctes par une propriété essentielle : l'une de ces dissolutions, celle qui aura été récemment obtenue en saturant à froid le menstrue avec le principe soluble, laissera déposer ce dernier, sous l'influence du refroidissement le plus léger ou de la concentration la plus faible. Au contraire, l'autre dissolution, pondéralement identique avec la première, mais qui aura été préparée en concentrant une dissolution plus ancienne, ne donnera lieu à aucun effet immédiat de cristallisation, même à la suite d'une concentration nouvelle ou d'un refroidissement.

Cependant les deux systèmes liquides dont nous parlons finissent par se résoudre dans les mêmes produits : mais le mode suivant lequel s'opère cette résolution aux dépens de la liqueur sursaturée mérite beaucoup d'attention, en raison des applications nombreuses qu'il rencontre en chimie organique. Tantôt les sursaturations cessent subitement, la cristallisation étant déterminée tout d'un coup par des causes diverses, particulièrement par le contact d'un cristal de la substance dissoute : c'est ce qui arrive pour le sulfate de soude ; le tétrahydrate de térébenthène présente des phénomènes analogues avec une singulière intensité, et à l'égard de presque tous les liquides connus. Tantôt, au contraire, la cristallisation demeure lente et difficile dans tous les cas, même si l'on met en contact avec la liqueur un cristal de la substance dissoute. La lactose, par exemple, se dissout dans l'eau en proportion fixe et déterminée ; mais si l'on évapore ses dissolutions, elles ne commencent à fournir des cristaux que lorsque le rapport entre l'eau et la lactose est devenu inférieur à celui qui répondrait à la solubilité normale à la même température. De même, la mannite, dans certaines circonstances, peut se dissoudre directement dans l'eau en proportion très-supérieure à sa solubilité normale. Enfin il existe certains corps qui peuvent être séparés entièrement de leurs dissolvants par évaporation, sans pourtant cristalliser. Les matières sucrées en particulier présentent souvent de tels phénomènes. On les retrouve également dans les solutions aqueuses d'acide citrique, dans les solutions alcooliques ou éthérées de thymol, etc.

Les derniers faits dont il s'agit, ceux dans lesquels le principe soluble se sépare entièrement sans prendre l'état cristal-

lisé, sont dignes d'un intérêt tout particulier; car ils semblent donner la clef d'un grand nombre de phénomènes de sursaturations, en permettant de les expliquer par l'isomérie physique du principe soluble lui-même. En effet ce principe peut exister à l'état isolé sous deux formes distinctes, d'une part comme substance cristallisée, et, d'autre part, comme substance amorphe, liquide : les propriétés correspondantes à ces deux états semblent liées avec celles que le même principe possède au sein de ses diverses dissolutions.

Remarquons d'ailleurs, pour préciser tout à fait la signification de ces changements produits sous l'influence de l'eau ou des dissolvants, qu'ils s'observent fréquemment sans qu'il y ait aucun changement dans la composition chimique des corps, une fois isolés de leurs dissolutions. Ceci paraît incontestable quand il s'agit des dissolutions sursaturées du tétrahydrate $C^{20}H^{20}O^{4}$, dans la benzine, dans le sulfure de carbone, etc. Au contraire, dans d'autres cas, les changements de solubilité peuvent être accompagnés de phénomènes d'hydratation et de déshydratation. Ici l'isomérie du principe soluble n'intervient plus d'une manière nécessaire. Toutefois, il est essentiel d'observer que le changement de composition dû à l'hydratation n'est point toujours indispensable à la manifestation des phénomènes. En effet, par des actions convenablement ménagées, et en opérant à une basse température, on réussit parfois à ôter l'eau à un hydrate, sans lui enlever en même temps ses propriétés caractéristiques, et surtout sans le priver des propriétés qui distinguent sa dissolution de celle que fournit le même corps déshydraté à une température plus haute. La glucose fournit à cet égard un exemple très-frappant. Déshydratée rapidement à 100 degrés, puis dissoute, elle manifeste de suite son pouvoir rotatoire définitif. Au contraire, l'hydrate de glucose récemment dissous possède un pouvoir presque double du précédent; mais ce pouvoir diminue peu à peu et finit, au bout de quelque temps, par arriver au même état normal. On serait porté à expliquer la différence originaire des pouvoirs rotatoires des deux dissolutions par la différence même de composition qui distingue l'hydrate de glucose de la glucose anhydre. En effet, ces deux corps, au moment où s'opère leur dissolution, sont chimiquement distincts, quoique

les deux liqueurs prennent peu à peu un état identique. Mais cette explication n'est pas la véritable. En effet, on peut établir que la glucose existe sous deux états isomériques, dont la diversité explique celle des pouvoirs rotatoires des deux dissolutions. Il suffit de déshydrater la glucose à la température la plus basse possible, par exemple à 60 degrés, en évitant de la faire entrer en fusion ; dans ce cas, le pouvoir rotatoire de sa dissolution présente précisément les mêmes variations que celui de la glucose hydratée. Cependant le corps dissous est ici de la glucose anhydre, comme celle qui a été obtenue à 100 degrés et dont la dissolution n'éprouve aucun changement. Toute la différence réside dans la température à laquelle on a opéré la déshydratation de la glucose. Une autre remarque très-digne d'intérêt qui se présente ici est la suivante : la glucose éprouve à la longue, par le fait de la dissolution, les mêmes effets que par l'action de la chaleur; son état moléculaire se modifie d'une manière analogue sous ces deux influences, puisque la dissolution de glucose anhydre, obtenue à 100 degrés, manifeste de suite un pouvoir rotatoire identique à celui que la dissolution de glucose anhydre, obtenue à 60 degrés, acquiert seulement au bout de plusieurs heures. Ce n'est pas tout : ici encore on peut établir une transition entre l'isomérie physique et l'isomérie chimique. En effet, la glucose peut être unie au chlorure de sodium, et le composé qui en résulte manifeste dans les propriétés optiques de ses dissolutions les mêmes variations que la glucose génératrice : caractère qui semble attester la permanence des états multiples de celle-ci dans la combinaison.

Pour compléter l'indication des états isomériques produits par la dissolution, il resterait à parler des états de cohésion différente d'une même substance se séparant à l'état amorphe du sein d'un dissolvant; mais ce point a été traité plus haut.

§ 7.

Combinaison.

Les corps changent souvent d'état en passant par une combinaison, et leurs changements sont attestés par des phénomènes qui appartiennent à deux ordres très-distincts, savoir : 1° par la

variation successive des propriétés de la combinaison, à partir du premier moment où elle prend naissance, jusqu'à celui où elle atteint son état définitif; 2° par l'état nouveau sous lequel le corps primitif peut se séparer plus tard de ladite combinaison. Ces changements sont d'un grand intérêt au point de vue de l'étude de l'état des corps dans leurs combinaisons; cependant on croit devoir se borner à en rappeler ici l'existence. Les uns ont été cités en parlant de la cohésion; les autres au contraire ont été signalés comme établissant le passage entre l'isomérie physique et l'isomérie proprement dite.

CHAPITRE IV.

DES PREUVES DE LA SYNTHÈSE ET DE SES APPLICATIONS PHYSIOLOGIQUES. — CONCLUSION.

SECTION PREMIÈRE.

DES PREUVES DE LA SYNTHÈSE.

§ 1.

La synthèse d'un principe naturel étant réalisée, comment peut-on démontrer l'identité du principe artificiel avec le principe naturel ? Il est inutile d'insister sur l'importance de cette question : sa solution rigoureuse est indispensable pour prouver que nous avons réalisé les mêmes effets, produit les mêmes substances qui se développent au sein des êtres vivants sous l'influence de l'organisation animale et végétale.

L'identité d'un principe artificiel avec un principe naturel déterminé doit être établie par l'étude précise et complète des caractères physiques et chimiques. Ces caractères comprendront toutes les propriétés des deux principes, sans en excepter aucune. Car, si l'un des deux corps possède une propriété, si légère qu'elle soit en apparence, qui n'appartienne point à l'autre corps, cette différence s'oppose évidemment à leur identification. Il y a plus : toutes les fois que l'on découvre dans un corps naturel quelque propriété inconnue auparavant, il est nécessaire de vérifier si le principe artificiel que l'on a regardé jusque-là comme identique possède la même propriété.

Entrons dans quelques détails sur le développement des preuves dont il s'agit. On vient de montrer pourquoi tous les caractères des corps présentent la même importance au point de vue de leur identité; cependant, pour fixer les idées et pour procéder méthodiquement dans cet ordre de recherches, il est utile d'établir entre les caractères une certaine subordination. Nous distinguerons :

1°. Les caractères chimiques fondamentaux, qui reposent sur la composition et sur les réactions principales;

2°. Les caractères chimiques et physiques d'un ordre plus spécial, qui trouvent surtout leur application toutes les fois qu'il s'agit de distinguer les uns des autres les cas d'isomérie proprement dite;

3°. Les propriétés moins essentielles sur lesquelles est fondée l'isomérie physique : on peut les modifier ou les faire disparaître, sans changer sensiblement les autres propriétés;

4°. A ces caractères nous en joindrons certains autres qui ne sont pas moins importants : on les tire de l'action que les principes chimiques exercent sur nos organes.

Enfin, après avoir dit par quelles études on établit l'identité d'un principe naturel avec un principe artificiel, nous montrerons qu'il faut encore discuter quel est le caractère véritable de la formation de ce dernier. De là la nécessité de certaines épreuves, empruntées à un tout autre ordre de considérations, et qui sont relatives à l'origine des matières premières employées dans les reproductions synthétiques.

§ 2.

Les caractères fondamentaux, ceux dont l'absence ou la diversité établit du premier coup entre deux corps une différence profonde, sont les caractères tirés de la composition, de l'équivalent, de la formule, de la fonction et des réactions chimiques les plus tranchées. Toutes les fois qu'il s'agira de démontrer la reproduction d'un principe naturel, ces propriétés seront déterminées d'abord.

La composition doit être établie par le dosage de tous les éléments sans exception. On s'est borné quelquefois à en

doser un seul ; mais c'est là un procédé vicieux et qui ne saurait conduire à une démonstration rigoureuse ; en effet une telle analyse est incomplète et ne fournit que des résultats indéterminés, même au point de vue de la formule.

Toute réaction caractéristique du principe naturel doit être reproduite avec le principe artificiel. Il est même nécessaire de chercher si l'identité se poursuit, non-seulement dans les réactions générales, mais aussi dans les réactions spéciales et pour ainsi dire individuelles qui spécifient plus particulièrement une substance chimique déterminée ; les réactions doivent être étudiées jusque dans les détails de leur accomplissement. Enfin tous les caractères qui viennent d'être énumérés seront vérifiés, non-seulement sur les corps eux-mêmes, mais aussi sur leurs dérivés les plus importants. C'est par de telles épreuves que la démonstration d'identité acquiert un caractère complet et décisif.

Nous allons faire l'application de ces idées à un exemple particulier, à savoir au gaz oléfiant reproduit par synthèse.

1°. Ce gaz possède la composition, l'équivalent, la densité et la formule du gaz oléfiant ordinaire.

2°. Il présente la même fonction et les mêmes réactions chimiques : en effet il a la faculté de s'unir à l'acide sulfurique, pour former de l'acide éthylsulfurique ; à l'eau, pour produire de l'alcool ; à l'acide benzoïque, pour engendrer de l'éther benzoïque. Ce même gaz se combine au brome, en formant un bromure ; à l'iode, en donnant naissance à un iodure, etc. Toutes ces propriétés appartiennent également au gaz oléfiant ordinaire et au gaz oléfiant formé avec les éléments.

3°. Les propriétés des dérivés des deux corps sont identiques, comme celles des corps eux-mêmes. En effet, leurs iodures ont la même composition et sont tous deux cristallisés ; l'éthylsulfate de baryte obtenu avec le gaz oléfiant formé par synthèse présente la même composition, la même forme cristalline, le même aspect que l'éthylsulfate formé par le gaz oléfiant ordinaire ; l'éther benzoïque offre dans les deux cas les mêmes propriétés et les mêmes dédoublements.

4°. Enfin l'identité se poursuit jusque dans les détails les plus minutieux des réactions. Ainsi, par exemple, l'action de l'acide sulfurique sur le gaz oléfiant formé synthétiquement

s'exerce tout à fait avec les mêmes caractères singuliers que sur le gaz oléfiant ordinaire; on veut dire d'une manière lente, graduelle, régulière, à la température ordinaire, enfin avec le concours de plusieurs milliers de secousses. Ces derniers traits sont tout à fait spécifiques et ne laissent subsister aucun doute relativement à l'identité des deux principes.

§ 3.

1. Parmi les caractères qui viennent d'être énumérés et dont le gaz oléfiant montre l'application, la plupart sont d'un ordre tout à fait général et se rapportent à ceux qui servent à établir les cadres mêmes des séries et des classifications; d'autres, au contraire, ont été tirés de propriétés plus spéciales et principalement des propriétés physiques. Revenons sur ces diverses propriétés avec plus de détail. Voici celles qu'il est le plus essentiel de connaître. Ce sont d'abord l'état solide, liquide ou gazeux, les propriétés numériques, la densité, la forme cristalline, le point d'ébullition, le point de fusion, la chaleur spécifique, l'indice de réfraction, le pouvoir rotatoire, la solubilité dans les divers dissolvants, etc. Telles sont encore les propriétés extérieures et non susceptibles d'être définies numériquement, la couleur, l'aspect, l'odeur, la saveur, etc. Toutes ces propriétés doivent être déterminées sur les principes eux-mêmes, et il est nécessaire de les constater également dans l'étude des dérivés. On tire, par exemple, des vérifications nouvelles et très-précises de l'étude des sels fournis par un acide ou par un alcali, de celle des éthers formés par un alcool, etc. Quelques développements relatifs à ce nouvel ordre de propriétés ne seront pas superflus.

2. Entre toutes les propriétés physiques, une des plus décisives au point de vue de l'identité d'un corps artificiel avec un corps naturel, c'est la détermination précise de sa forme cristalline. On sait, en effet, que cette détermination repose sur un ensemble de données numériques exactes et tellement absolues, qu'elles suffisent presque toujours pour caractériser complétement un corps, même indépendamment de toutes ses autres qualités. La forme cristalline peut d'ailleurs être mesurée à l'aide d'un seul cristal, qui représente un poids de ma-

tière excessivement faible : c'est là un nouvel avantage. Aussi l'épreuve tirée de la forme cristalline ne doit-elle jamais être négligée, toutes les fois qu'elle est praticable. Ici l'étude des dérivés fournit des ressources extrêmement précieuses. Souvent, en effet, le principe lui-même n'est pas cristallisable, ce qui arrive à l'alcool et à l'essence de moutarde, par exemple; ou bien il ne se prête pas à une étude convenable sous la forme solide, ce qui est le cas de l'acide formique et de la glucose. Cependant, même dans des circonstances semblables, on peut faire concourir la forme cristalline à démontrer l'identité des principes formés par synthèse avec les principes naturels : il suffit de les engager dans des combinaisons cristallisables. Montrons quelle voie on a suivie dans divers exemples d'une grande importance.

1°. Pour soumettre à ce genre d'épreuve la synthèse de l'alcool opérée au moyen du gaz oléfiant, on a combiné cet alcool avec l'acide sulfurique et on a formé le sel de baryte de l'acide éthysulfurique résultant; puis on a déterminé la forme cristalline de l'éthylsulfate de baryte produit avec l'alcool dérivé du gaz oléfiant, et on a démontré l'identité de cette forme cristalline avec celle de l'éthylsulfate de baryte fourni par l'alcool ordinaire.

2°. La synthèse de l'acide formique obtenu au moyen de l'oxyde de carbone, se prête également à ce genre de contrôle. Il suffit de combiner cet acide formique avec l'oxyde de plomb et avec la baryte, et de déterminer la forme cristalline des formiates de plomb et de baryte résultants; elle est identique avec la forme cristalline des sels que produit l'acide formique naturel.

3°. La synthèse de l'essence de moutarde offre la même confirmation. En effet, la forme cristalline de la combinaison ammoniacale (thiosinammine), produite avec l'essence artificielle, est identique avec la forme cristalline de la combinaison produite avec l'essence naturelle.

4°.. L'identité de la glucose ordinaire avec la glucose qui dérive de la matière glycogène hépatique, peut également être établie par l'identité des formes cristallines des combinaisons que ces deux glucoses produisent en s'unissant avec le chlorure de sodium.

lisé, sont dignes d'un intérêt tout particulier; car ils semblent donner la clef d'un grand nombre de phénomènes de sursaturations, en permettant de les expliquer par l'isomérie physique du principe soluble lui-même. En effet ce principe peut exister à l'état isolé sous deux formes distinctes, d'une part comme substance cristallisée, et, d'autre part, comme substance amorphe, liquide : les propriétés correspondantes à ces deux états semblent liées avec celles que le même principe possède au sein de ses diverses dissolutions.

Remarquons d'ailleurs, pour préciser tout à fait la signification de ces changements produits sous l'influence de l'eau ou des dissolvants, qu'ils s'observent fréquemment sans qu'il y ait aucun changement dans la composition chimique des corps, une fois isolés de leurs dissolutions. Ceci paraît incontestable quand il s'agit des dissolutions sursaturées du tétrahydrate $C^{20}H^{20}O^{4}$, dans la benzine, dans le sulfure de carbone, etc. Au contraire, dans d'autres cas, les changements de solubilité peuvent être accompagnés de phénomènes d'hydratation et de déshydratation. Ici l'isomérie du principe soluble n'intervient plus d'une manière nécessaire. Toutefois, il est essentiel d'observer que le changement de composition dû à l'hydratation n'est point toujours indispensable à la manifestation des phénomènes. En effet, par des actions convenablement ménagées, et en opérant à une basse température, on réussit parfois à ôter l'eau à un hydrate, sans lui enlever en même temps ses propriétés caractéristiques, et surtout sans le priver des propriétés qui distinguent sa dissolution de celle que fournit le même corps déshydraté à une température plus haute. La glucose fournit à cet égard un exemple très-frappant. Déshydratée rapidement à 100 degrés, puis dissoute, elle manifeste de suite son pouvoir rotatoire définitif. Au contraire, l'hydrate de glucose récemment dissous possède un pouvoir presque double du précédent; mais ce pouvoir diminue peu à peu et finit, au bout de quelque temps, par arriver au même état normal. On serait porté à expliquer la différence originaire des pouvoirs rotatoires des deux dissolutions par la différence même de composition qui distingue l'hydrate de glucose de la glucose anhydre. En effet, ces deux corps, au moment où s'opère leur dissolution, sont chimiquement distincts, quoique

les deux liqueurs prennent peu à peu un état identique. Mais cette explication n'est pas la véritable. En effet, on peut établir que la glucose existe sous deux états isomériques, dont la diversité explique celle des pouvoirs rotatoires des deux dissolutions. Il suffit de déshydrater la glucose à la température la plus basse possible, par exemple à 60 degrés, en évitant de la faire entrer en fusion; dans ce cas, le pouvoir rotatoire de sa dissolution présente précisément les mêmes variations que celui de la glucose hydratée. Cependant le corps dissous est ici de la glucose anhydre, comme celle qui a été obtenue à 100 degrés et dont la dissolution n'éprouve aucun changement. Toute la différence réside dans la température à laquelle on a opéré la déshydratation de la glucose. Une autre remarque très-digne d'intérêt qui se présente ici est la suivante : la glucose éprouve à la longue, par le fait de la dissolution, les mêmes effets que par l'action de la chaleur; son état moléculaire se modifie d'une manière analogue sous ces deux influences, puisque la dissolution de glucose anhydre, obtenue à 100 degrés, manifeste de suite un pouvoir rotatoire identique à celui que la dissolution de glucose anhydre, obtenue à 60 degrés, acquiert seulement au bout de plusieurs heures. Ce n'est pas tout : ici encore on peut établir une transition entre l'isomérie physique et l'isomérie chimique. En effet, la glucose peut être unie au chlorure de sodium, et le composé qui en résulte manifeste dans les propriétés optiques de ses dissolutions les mêmes variations que la glucose génératrice : caractère qui semble attester la permanence des états multiples de celle-ci dans la combinaison.

Pour compléter l'indication des états isomériques produits par la dissolution, il resterait à parler des états de cohésion différente d'une même substance se séparant à l'état amorphe du sein d'un dissolvant; mais ce point a été traité plus haut.

§ 7.

Combinaison.

Les corps changent souvent d'état en passant par une combinaison, et leurs changements sont attestés par des phénomènes qui appartiennent à deux ordres très-distincts, savoir : 1° par la

variation successive des propriétés de la combinaison, à partir du premier moment où elle prend naissance, jusqu'à celui où elle atteint son état définitif; 2° par l'état nouveau sous lequel le corps primitif peut se séparer plus tard de ladite combinaison. Ces changements sont d'un grand intérêt au point de vue de l'étude de l'état des corps dans leurs combinaisons; cependant on croit devoir se borner à en rappeler ici l'existence. Les uns ont été cités en parlant de la cohésion; les autres au contraire ont été signalés comme établissant le passage entre l'isomérie physique et l'isomérie proprement dite.

CHAPITRE IV.

DES PREUVES DE LA SYNTHÈSE ET DE SES APPLICATIONS PHYSIOLOGIQUES. — CONCLUSION.

SECTION PREMIÈRE.

DES PREUVES DE LA SYNTHÈSE.

§ 1.

La synthèse d'un principe naturel étant réalisée, comment peut-on démontrer l'identité du principe artificiel avec le principe naturel ? Il est inutile d'insister sur l'importance de cette question : sa solution rigoureuse est indispensable pour prouver que nous avons réalisé les mêmes effets, produit les mêmes substances qui se développent au sein des êtres vivants sous l'influence de l'organisation animale et végétale.

L'identité d'un principe artificiel avec un principe naturel déterminé doit être établie par l'étude précise et complète des caractères physiques et chimiques. Ces caractères comprendront toutes les propriétés des deux principes, sans en excepter aucune. Car, si l'un des deux corps possède une propriété, si légère qu'elle soit en apparence, qui n'appartienne point à l'autre corps, cette différence s'oppose évidemment à leur identification. Il y a plus : toutes les fois que l'on découvre dans un corps naturel quelque propriété inconnue auparavant, il est nécessaire de vérifier si le principe artificiel que l'on a regardé jusque-là comme identique possède la même propriété.

Entrons dans quelques détails sur le développement des preuves dont il s'agit. On vient de montrer pourquoi tous les caractères des corps présentent la même importance au point de vue de leur identité; cependant, pour fixer les idées et pour procéder méthodiquement dans cet ordre de recherches, il est utile d'établir entre les caractères une certaine subordination. Nous distinguerons :

1°. Les caractères chimiques fondamentaux, qui reposent sur la composition et sur les réactions principales;

2°. Les caractères chimiques et physiques d'un ordre plus spécial, qui trouvent surtout leur application toutes les fois qu'il s'agit de distinguer les uns des autres les cas d'isomérie proprement dite;

3°. Les propriétés moins essentielles sur lesquelles est fondée l'isomérie physique : on peut les modifier ou les faire disparaître, sans changer sensiblement les autres propriétés;

4°. A ces caractères nous en joindrons certains autres qui ne sont pas moins importants : on les tire de l'action que les principes chimiques exercent sur nos organes.

Enfin, après avoir dit par quelles études on établit l'identité d'un principe naturel avec un principe artificiel, nous montrerons qu'il faut encore discuter quel est le caractère véritable de la formation de ce dernier. De là la nécessité de certaines épreuves, empruntées à un tout autre ordre de considérations, et qui sont relatives à l'origine des matières premières employées dans les reproductions synthétiques.

§ 2.

Les caractères fondamentaux, ceux dont l'absence ou la diversité établit du premier coup entre deux corps une différence profonde, sont les caractères tirés de la composition, de l'équivalent, de la formule, de la fonction et des réactions chimiques les plus tranchées. Toutes les fois qu'il s'agira de démontrer la reproduction d'un principe naturel, ces propriétés seront déterminées d'abord.

La composition doit être établie par le dosage de tous les éléments sans exception. On s'est borné quelquefois à en

doser un seul ; mais c'est là un procédé vicieux et qui ne saurait conduire à une démonstration rigoureuse ; en effet une telle analyse est incomplète et ne fournit que des résultats indéterminés, même au point de vue de la formule.

Toute réaction caractéristique du principe naturel doit être reproduite avec le principe artificiel. Il est même nécessaire de chercher si l'identité se poursuit, non-seulement dans les réactions générales, mais aussi dans les réactions spéciales et pour ainsi dire individuelles qui spécifient plus particulièrement une substance chimique déterminée ; les réactions doivent être étudiées jusque dans les détails de leur accomplissement. Enfin tous les caractères qui viennent d'être énumérés seront vérifiés, non-seulement sur les corps eux-mêmes, mais aussi sur leurs dérivés les plus importants. C'est par de telles épreuves que la démonstration d'identité acquiert un caractère complet et décisif.

Nous allons faire l'application de ces idées à un exemple particulier, à savoir au gaz oléfiant reproduit par synthèse.

1°. Ce gaz possède la composition, l'équivalent, la densité et la formule du gaz oléfiant ordinaire.

2°. Il présente la même fonction et les mêmes réactions chimiques : en effet il a la faculté de s'unir à l'acide sulfurique, pour former de l'acide éthylsulfurique ; à l'eau, pour produire de l'alcool ; à l'acide benzoïque, pour engendrer de l'éther benzoïque. Ce même gaz se combine au brome, en formant un bromure ; à l'iode, en donnant naissance à un iodure, etc. Toutes ces propriétés appartiennent également au gaz oléfiant ordinaire et au gaz oléfiant formé avec les éléments.

3°. Les propriétés des dérivés des deux corps sont identiques, comme celles des corps eux-mêmes. En effet, leurs iodures ont la même composition et sont tous deux cristallisés ; l'éthylsulfate de baryte obtenu avec le gaz oléfiant formé par synthèse présente la même composition, la même forme cristalline, le même aspect que l'éthylsulfate formé par le gaz oléfiant ordinaire ; l'éther benzoïque offre dans les deux cas les mêmes propriétés et les mêmes dédoublements.

4°. Enfin l'identité se poursuit jusque dans les détails les plus minutieux des réactions. Ainsi, par exemple, l'action de l'acide sulfurique sur le gaz oléfiant formé synthétiquement

s'exerce tout à fait avec les mêmes caractères singuliers que sur le gaz oléfiant ordinaire ; on veut dire d'une manière lente, graduelle, régulière, à la température ordinaire, enfin avec le concours de plusieurs milliers de secousses. Ces derniers traits sont tout à fait spécifiques et ne laissent subsister aucun doute relativement à l'identité des deux principes.

§ 3.

1. Parmi les caractères qui viennent d'être énumérés et dont le gaz oléfiant montre l'application, la plupart sont d'un ordre tout à fait général et se rapportent à ceux qui servent à établir les cadres mêmes des séries et des classifications ; d'autres, au contraire, ont été tirés de propriétés plus spéciales et principalement des propriétés physiques. Revenons sur ces diverses propriétés avec plus de détail. Voici celles qu'il est le plus essentiel de connaître. Ce sont d'abord l'état solide, liquide ou gazeux, les propriétés numériques, la densité, la forme cristalline, le point d'ébullition, le point de fusion, la chaleur spécifique, l'indice de réfraction, le pouvoir rotatoire, la solubilité dans les divers dissolvants, etc. Telles sont encore les propriétés extérieures et non susceptibles d'être définies numériquement, la couleur, l'aspect, l'odeur, la saveur, etc. Toutes ces propriétés doivent être déterminées sur les principes eux-mêmes, et il est nécessaire de les constater également dans l'étude des dérivés. On tire, par exemple, des vérifications nouvelles et très-précises de l'étude des sels fournis par un acide ou par un alcali, de celle des éthers formés par un alcool, etc. Quelques développements relatifs à ce nouvel ordre de propriétés ne seront pas superflus.

2. Entre toutes les propriétés physiques, une des plus décisives au point de vue de l'identité d'un corps artificiel avec un corps naturel, c'est la détermination précise de sa forme cristalline. On sait, en effet, que cette détermination repose sur un ensemble de données numériques exactes et tellement absolues, qu'elles suffisent presque toujours pour caractériser complétement un corps, même indépendamment de toutes ses autres qualités. La forme cristalline peut d'ailleurs être mesurée à l'aide d'un seul cristal, qui représente un poids de ma-

tière excessivement faible : c'est là un nouvel avantage. Aussi l'épreuve tirée de la forme cristalline ne doit-elle jamais être négligée, toutes les fois qu'elle est praticable. Ici l'étude des dérivés fournit des ressources extrêmement précieuses. Souvent, en effet, le principe lui-même n'est pas cristallisable, ce qui arrive à l'alcool et à l'essence de moutarde, par exemple; ou bien il ne se prête pas à une étude convenable sous la forme solide, ce qui est le cas de l'acide formique et de la glucose. Cependant, même dans des circonstances semblables, on peut faire concourir la forme cristalline à démontrer l'identité des principes formés par synthèse avec les principes naturels : il suffit de les engager dans des combinaisons cristallisables. Montrons quelle voie on a suivie dans divers exemples d'une grande importance.

1°. Pour soumettre à ce genre d'épreuve la synthèse de l'alcool opérée au moyen du gaz oléfiant, on a combiné cet alcool avec l'acide sulfurique et on a formé le sel de baryte de l'acide éthysulfurique résultant; puis on a déterminé la forme cristalline de l'éthylsulfate de baryte produit avec l'alcool dérivé du gaz oléfiant, et on a démontré l'identité de cette forme cristalline avec celle de l'éthylsulfate de baryte fourni par l'alcool ordinaire.

2°. La synthèse de l'acide formique obtenu au moyen de l'oxyde de carbone, se prête également à ce genre de contrôle. Il suffit de combiner cet acide formique avec l'oxyde de plomb et avec la baryte, et de déterminer la forme cristalline des formiates de plomb et de baryte résultants; elle est identique avec la forme cristalline des sels que produit l'acide formique naturel.

3°. La synthèse de l'essence de moutarde offre la même confirmation. En effet, la forme cristalline de la combinaison ammoniacale (thiosinammine), produite avec l'essence artificielle, est identique avec la forme cristalline de la combinaison produite avec l'essence naturelle.

4°.. L'identité de la glucose ordinaire avec la glucose qui dérive de la matière glycogène hépatique, peut également être établie par l'identité des formes cristallines des combinaisons que ces deux glucoses produisent en s'unissant avec le chlorure de sodium.

L'épreuve tirée des formes cristallines est tellement décisive, que l'on doit regretter son oubli dans la discussion de plusieurs synthèses fort importantes, annoncées dans ces dernières années. Par exemple, les synthèses de la leucine et de la glycollammine n'ont point été soumises au contrôle fondé sur les déterminations cristallographiques. Il est pourtant d'autant plus nécessaire d'y avoir recours, dans cette circonstance, que la série des amides dont il s'agit présente plusieurs cas d'isomérie (*voir* t. I, p. 387).

3. La densité, le point d'ébullition, la chaleur spécifique, l'indice de réfraction, etc., offrent des différences moins décisives. En effet, on a dit que ces propriétés sont souvent les mêmes, à peu de chose près, dans les corps isomères. Au contraire, la solubilité et surtout le pouvoir rotatoire sont particulièrement caractéristiques.

4. En général, la solubilité dans un même dissolvant varie quand il s'agit de corps isomères. Elle peut d'ailleurs être déterminée aisément, toutes les fois qu'il s'agit de principes fixes, et elle fournit une donnée numérique d'une grande importance. Si l'on a affaire à des principes volatils, on peut encore tirer parti de l'épreuve de solubilité en recourant à deux artifices. Ou bien on emploie le principe que l'on veut étudier comme dissolvant à l'égard d'une substance fixe; ou bien, au contraire, on engage ce principe dans un composé défini, non volatil : avec un acide, par exemple, on forme un sel; avec un alcool, on forme un éther fixe, etc. Puis on opère sur les dissolutions du nouveau composé. Rien n'est plus facile que de multiplier ainsi les épreuves de comparaison entre un principe naturel et un principe artificiel.

5. Le pouvoir rotatoire n'existe pas toujours; mais quand il se rencontre dans un composé, c'est l'une des propriétés les plus sensibles et les plus délicates pour accuser l'isomérie ou pour démontrer l'identité. Il doit être déterminé, non-seulement comme sens, mais aussi comme valeur numérique. Son étude donne lieu à une discussion très-détaillée. En effet, on peut comparer la loi de dispersion que la substance artificielle exerce sur les divers rayons simples, à celle qui est exercée par la substance naturelle. On peut également engager ces deux substances dans les mêmes combinaisons, et voir ce

que les pouvoirs rotatoires deviennent dans cette circonstance. Citons quelques applications de cette propriété.

1°. La détermination numérique des pouvoirs rotatoires démontre l'identité de la glucose extraite du raisin avec la glucose extraite de l'urine des diabétiques, avec la glucose artificielle formée au moyen de l'amidon, enfin avec la glucose que fournit la matière glycogène hépatique. Cette identité est d'autant plus assurée, que dans les divers cas dont il s'agit on observe précisément les mêmes variations successives dans le pouvoir rotatoire de la dissolution aqueuse, depuis les premiers moments où elle a été opérée, jusqu'à celui où le pouvoir acquiert une valeur définitive.

2°. Le pouvoir rotatoire du camphre que l'on obtient artificiellement par l'oxydation du camphre de Bornéo établit, par sa valeur numérique, l'identité de ce produit avec le camphre naturel du *Laurus camphora*.

3°. Au contraire, c'est le pouvoir rotatoire qui distingue le camphre de Bornéo naturel de son isomère, l'alcool campholique artificiel. On a vu comment ce dernier peut être obtenu dans la réaction d'une solution alcoolique de potasse sur le camphre des Laurinées. Entre les deux corps isomères dont il s'agit, il n'existe aucune différence chimique; car ils ont le même équivalent, la même formule, la même fonction : tous deux sont des alcools, tous deux sont aptes à former des éthers isomères et des dérivés isomériques. Leur état, leur odeur, leur aspect, leur point d'ébullition et presque toutes leurs propriétés physiques sont sensiblement identiques. Le caractère que les pouvoirs rotatoires fournissent est d'autant plus important, que si ces pouvoirs étaient inconnus, il serait impossible de distinguer les deux alcools campholiques isomères. Cependant la différence qui les sépare est essentielle, puisque ces alcools peuvent être engagés dans une combinaison, puis en sortir, en demeurant isomériques.

§ 4.

La discussion qui précède nous conduit à parler des corps dont toute la distinction roule sur l'isomérie physique. L'isomérie physique repose, comme on l'a vu, sur des propriétés

peu essentielles et que l'on peut communiquer à volonté à un corps, ou lui enlever, sans faire varier sensiblement les autres qualités : tels sont les effets de la trempe, de l'aimantation, de la phosphorescence, etc. Malgré leur peu de stabilité, ces caractères ne doivent pas être négligés. En effet, la synthèse d'un principe naturel n'est réellement accomplie que lorsqu'on a communiqué au principe artificiel les propriétés, même transitoires, qu'il possède dans la nature. Ainsi, par exemple, pour reproduire l'oxyde de fer magnétique naturel, il est nécessaire de le préparer, non-seulement avec sa composition et sa forme cristalline, mais aussi avec son état d'aimantation. Pour obtenir du fluorure de calcium qui soit identique avec le spath fluor naturel, il faut que le premier corps manifeste les mêmes phénomènes de phosphorescence, etc. Toutefois, une remarque essentielle trouve ici sa place. En effet, il s'agit de propriétés que l'on peut communiquer ou enlever à volonté à un corps déjà formé par d'autres méthodes. Dès lors il est évident que dans cette circonstance le problème synthétique se décompose en deux : 1° on forme par l'art le composé lui-même, avec ses propriétés fondamentales; 2° on lui communique ultérieurement les propriétés accessoires qu'il possède dans la nature.

§ 5.

L'identité des propriétés physiologiques entre un composé artificiel et un composé naturel, c'est-à-dire l'identité des actions que ces deux corps exercent sur nos divers organes, n'est pas moins essentielle que celle des autres caractères. Ces propriétés répondent à certaines actions physico-chimiques qui ne se traduisent point immédiatement par les phénomènes énumérés jusqu'ici, mais dont les effets se manifestent surtout sur les êtres organisés. Ceci mérite une attention toute particulière. C'est en vain, par exemple, que l'on prétendrait avoir reproduit par l'art la quinine, si l'on avait formé, ce qui d'ailleurs n'a point été fait jusqu'ici, une substance douée de la même composition, de la même formule et de la même fonction, mais privée de la propriété de guérir la fièvre.

Au contraire, l'essence de moutarde artificielle est réellement identique avec l'essence de moutarde naturelle, non-

seulement parce qu'elle en possède la composition, l'équivalent, les réactions et les propriétés physiques et chimiques; mais aussi parce qu'elle exerce les mêmes actions physiologiques sur l'épiderme, sur l'odorat, sur les yeux, etc.

§ 6.

Les épreuves précédentes sont particulièrement destinées à démontrer l'identité d'un principe artificiel avec un principe naturel; elles suffisent pour atteindre le but demandé. Mais les questions de synthèse réclament un contrôle d'un autre genre, également fondamental, et sans lequel les résultats perdraient tout caractère démonstratif. Ce sont les épreuves relatives à l'origine des matières premières employées dans une expérience synthétique. On ne veut point parler ici de la nécessité d'employer des matériaux purs et éprouvés d'avance : c'est là un précepte élémentaire et inutile à rappeler. Mais il s'agit de discuter l'origine des matières premières, même réputées pures. Elles peuvent être tirées de trois origines très-distinctes :

1°. Les matières premières sont fournies par la décomposition même du corps dont on veut réaliser la synthèse;

2°. Elles ont été obtenues par la décomposition de substances plus compliquées que lui;

3°. Enfin elles résultent des éléments directement unis, ou bien elles sont tirées de certaines substances dont la synthèse totale a déjà été démontrée expérimentalement.

Examinons ces trois cas séparément.

1°. Les matières premières résultent de la décomposition du corps dont on poursuit la synthèse. Dans ce cas, en reformant le composé, après l'avoir détruit, on atteint un résultat d'un grand intérêt; car on démontre qu'il est possible de renverser le système des expériences analytiques et de lui opposer un système régulier de métamorphoses réciproques. Mais ce résultat n'est point complet, et il doit être distingué avec beaucoup de soin de la synthèse totale du principe naturel, effectuée au moyen des éléments qui le constituent. Citons comme exemple de ce genre de formations, celle du blanc de baleine : ce principe naturel peut être décomposé en

éthal et en acides gras; réciproquement, on peut le reconstituer artificiellement par l'union de l'éthal et des acides gras obtenus en premier lieu. Mais ni l'éthal, ni les acides gras dont il s'agit, n'ont été formés jusqu'ici au moyen des éléments.

2°. Les matières premières ont été obtenues au moyen d'autres substances, plus compliquées que le principe qu'elles servent à reproduire. Ce genre de formation repose sur une base du même ordre que la précédente. En effet, pour donner à la synthèse son caractère accompli, il est maintenant nécessaire de former les matières premières avec les éléments. La formation des corps qui servent ainsi de matières premières se réduit d'ailleurs, au fond, à un problème du même ordre que celui qui a été signalé ci-dessus, puisqu'il s'agit encore de remonter, par l'analyse, de ces corps à leurs générateurs et de démontrer ensuite que ceux-ci peuvent être combinés à l'inverse.

3°. En définitive, on s'efforce donc toujours d'opérer la synthèse d'un principe déterminé avec des matériaux plus simples que ce principe; ce qui conduit à entreprendre la synthèse totale de ces derniers générateurs. Tantôt cette nouvelle synthèse s'accomplit directement avec les éléments; tantôt elle se ramène à son tour à celle de matériaux encore plus simples que les premiers. Et l'on continue ainsi, par une série alternative de décompositions et de recompositions, toujours plus simples les unes que les autres, jusqu'à ce que l'on soit arrivé aux éléments.

En résumé, tout problème de synthèse doit être réduit à un point tel, que les matières premières mises en expérience aient été formées avec des matériaux dont on sache accomplir la synthèse totale; dans ce cas seulement, le problème est résolu dans toute sa rigueur. Mais pour obtenir des résultats irréprochables, et sur lesquels on puisse faire fond pour des recherches ultérieures, il est nécessaire de remplir une condition nouvelle. Il ne suffit pas de mettre en œuvre des matériaux qui possèdent la composition voulue, sans se préoccuper de leur origine, et en se fondant sur ce que les principes constitutifs de ces matériaux peuvent être formés synthétiquement avec les éléments, quoique lesdits matériaux tirent en réalité leur origine actuelle d'une source toute différente. Un résultat

ainsi étendu au delà de ses limites effectives par voie de raisonnement, ne présente point un caractère indubitable. Pour ne laisser aucun doute, il faut aller plus loin; il faut démontrer que l'origine des matériaux mis en œuvre ne leur imprime aucune propriété particulière. C'est pourquoi il est toujours préférable de reprendre toute la série des expériences avec des matières premières formées elles-mêmes précisément par la voie synthétique. Nous allons montrer l'application de ces idées, en rappelant la marche qui a été suivie dans la synthèse de l'alcool.

On commence par effectuer la formation dudit alcool, au moyen du gaz oléfiant et de l'eau, sans employer d'autre intermédiaire que l'acide sulfurique. La synthèse totale de l'alcool se trouve ainsi ramenée à celle du gaz oléfiant.

Or, dans les premières expériences, ce gaz avait été formé au moyen de l'alcool lui-même. Il était donc indispensable de faire de nouvelles recherches au moyen du gaz oléfiant produit avec d'autres substances. On sait, en effet, que l'on réussit également à obtenir le gaz oléfiant par divers procédés, et notamment en soumettant à la distillation une multitude de substances organiques, autres que l'alcool. Voilà comment la houille, donnant naissance au gaz de l'éclairage, se trouve fournir, entre autres produits, du gaz oléfiant. C'est pourquoi, pour contrôler la synthèse de l'alcool, on a extrait le gaz oléfiant contenu dans le gaz de l'éclairage et on l'a transformé successivement en éthylsulfate de baryte, en éther benzoïque et en alcool. La synthèse de ce dernier principe repose dès lors sur une base plus étendue, puisque l'alcool reproduit d'abord avait été obtenu au moyen des éléments de l'alcool lui-même; tandis qu'il tire maintenant son origine du charbon de terre ou de l'une quelconque des nombreuses substances qui peuvent fournir du gaz oléfiant. Toutefois la plupart de ces substances sont plus compliquées que l'alcool. Pour établir un résultat complet et décisif, il fallait donc aller plus loin et préparer le gaz oléfiant au moyen de quelque matière que l'on sût former avec les éléments.

Deux procédés ont permis d'atteindre ce but définitif: on a eu recours à l'oxyde de carbone et au sulfure de carbone. En effet, on a démontré que le formiate de baryte, formé au moyen

de l'oxyde de carbone, c'est-à-dire au moyen de l'oxygène et du carbone, peut engendrer du gaz oléfiant ; on a également prouvé que le sulfure de carbone, l'hydrogène sulfuré et le cuivre, par suite de leur action réciproque, fournissent le même carbure d'hydrogène. La synthèse du gaz oléfiant a donc été accomplie expérimentalement au moyen des éléments.

Pour achever la démonstration, il était nécessaire de l'étendre à l'alcool lui-même, toujours par voie d'expérience. Rien n'est plus facile en effet que de réaliser la formation de cet alcool avec le gaz oléfiant obtenu dans les recherches précédentes, c'est-à-dire au moyen de l'oxyde de carbone et au moyen du sulfure de carbone. La preuve de la synthèse de l'alcool, effectuée avec les éléments, est ainsi complète.

Ce n'est pas tout : pour augmenter encore, s'il était possible, la certitude du résultat, on a cru utile d'aller plus loin : on a tiré l'oxyde de carbone d'une matière absolument minérale. Au lieu de le préparer avec du charbon, substance mal définie, le plus souvent hydrogénée, qui doit à son origine organique une structure spéciale capable d'influer sur ses réactions, on a produit l'oxyde de carbone avec du fer et du carbonate de baryte, c'est-à-dire des substances minérales susceptibles d'être reproduites toujours à volonté. Puis on a fait concourir les éléments de l'oxyde de carbone ainsi préparé et les éléments de l'eau à la formation synthétique de l'alcool. Voilà par quelles phases il est nécessaire de passer pour démontrer d'une manière irréfragable la synthèse d'un principe organique au moyen des corps élémentaires.

SECTION II.

DES APPLICATIONS PHYSIOLOGIQUES DE LA SYNTHÈSE.

---

§ 1.

Jusqu'ici nous avons parlé surtout de la formation des substances organiques dans nos laboratoires, en nous aidant du concours de toutes les forces dont nous pouvons disposer.

Maintenant il s'agit d'aborder le même problème sous un nouveau point de vue, plus limité dans ses ressources, mais qui touche plus directement encore à l'étude de la vie. Il s'agit d'étudier et de reproduire par l'art les phénomènes en vertu desquels les principes organiques se forment et se métamorphosent dans l'économie animale et dans l'économie végétale.

Les organes des êtres vivants constituent une sorte de laboratoire, assujetti à des conditions très-délicates de température, de dissolution, d'affinités peu énergiques, etc., en dehors desquelles la vie deviendrait impossible. C'est dans un tel milieu que les substances organiques se produisent et se transforment; c'est la série de leurs métamorphoses concourant vers un but unique qui constitue la nutrition des végétaux et des animaux; enfin ce sont leurs réactions qui engendrent la chaleur et la force, sans lesquelles toute vie s'éteindrait immédiatement. L'étude de ces formations et de ces métamorphoses constitue la chimie physiologique. Elle comprend plusieurs ordres de recherches : les unes, relatives à l'introduction des corps simples au sein des êtres vivants, à la production des principes immédiats et aux réactions réciproques de ces principes; les autres, à l'enchaînement régulier de tous les changements partiels et à leur convergence dans une direction déterminée. On voit par ces indications combien sont nombreux et difficiles les problèmes de la chimie physiologique. Pour les aborder, il est nécessaire de décomposer leur ensemble en une suite de questions isolées, et de résoudre chacune de ces questions séparément. Une telle manière de procéder est conforme à la marche analytique suivie constamment par les sciences expérimentales; c'est par là qu'elles ont réussi à pénétrer si avant dans la connaissance et dans l'imitation des phénomènes naturels.

§ 2.

Parmi les éléments qui font partie des végétaux et des animaux, les plus essentiels sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Cherchons d'abord quelle est l'origine de ces éléments, comment ils pénètrent au sein des êtres vivants.

En général, les animaux tirent le carbone des végétaux, et il est démontré que les végétaux, de leur côté, empruntent

cet élément à un composé binaire stable, à l'acide carbonique contenu dans l'atmosphère et dans le sol terrestre. Les végétaux désoxydent cet acide carbonique, rejettent une portion de l'oxygène qu'il renferme et retiennent le carbone. Ce dernier entre ainsi dans la constitution de leurs principes immédiats. Le procédé précis par lequel cette décomposition de l'acide carbonique s'opère dans les végétaux est tout à fait ignoré : car on ne connaît jusqu'ici aucune action chimique qui soit capable de dégager à froid et de mettre en liberté l'oxygène contenu dans l'acide carbonique. Ce composé est l'un des corps dont les éléments sont réunis par les affinités les plus énergiques. Tout ce que l'on sait, c'est que la décomposition dont nous parlons s'opère dans les végétaux sous l'influence de la lumière solaire et avec le concours des parties vertes ; mais le mécanisme de cette action et la nature des principes qui en résultent nous échappent encore complétement. Peut-être n'en sera-t-il pas toujours ainsi. En effet, les données que nous possédons sur ce point remontent à plus d'un demi-siècle, et, dans l'état actuel de la science, on pourrait sans doute instituer des expériences dirigées de façon à montrer d'une manière plus suivie et plus profonde la série des changements par lesquels la matière minérale devient peu à peu matière organique. Cette étude analytique serait d'autant plus essentielle, qu'elle est le préliminaire obligé de toute recherche suivie dans la direction qui nous occupe. C'est par là qu'il faut débuter, avant de faire aucun essai pour former les principes immédiats contenus dans les végétaux par les procédés mêmes que l'économie vivante emploie pour leur donner naissance. C'est seulement après qu'une telle étude aura été accomplie que l'on pourra espérer imiter artificiellement dans nos laboratoires les phénomènes chimiques de la vie. Toutefois, sans sortir des données que l'on possède actuellement, il est permis de saisir quelques analogies qui, si elles ne résolvent pas le problème, le limitent et en font entrevoir la véritable portée ; elles présentent d'autant plus d'intérêt, qu'elles semblent révéler dans la formation progressive des matières organiques au sein des végétaux une ressemblance singulière avec la formation de ces mêmes matières par les méthodes synthétiques et artificielles.

« L'idée la plus simple que suggèrent les faits, dit M. Boussingault, c'est que, par l'action de la lumière solaire et sous » l'influence de la matière verte, l'acide carbonique est transformé en oxyde de carbone en perdant une proportion » d'oxygène (1). » Qu'on veuille bien se rappeler que, d'après les faits exposés dans cet ouvrage, c'est précisément l'oxyde de carbone qui sert de point de départ à la synthèse des matières organiques. On ne peut s'empêcher de signaler ce rapprochement; il jette sur la question capitale que nous venons d'exposer un jour inattendu. Quelques développements sont ici nécessaires. L'oxyde de carbone ne se rencontre point dans la nature vivante, et c'était là une objection grave aux vues que nous venons de signaler. Mais les expériences de laboratoire ont levé la difficulté. On a vu qu'il suffit de fixer sur l'oxyde de carbone les éléments de l'eau pour obtenir l'acide formique, c'est-à-dire l'un des acides les plus répandus dans la végétation. Or c'est précisément cet acide formique qui sert de fondement à toutes les formations ultérieures, soit qu'on les effectue réellement à l'aide des méthodes chimiques, soit que l'on cherche à pénétrer par la pensée les procédés suivis par la nature. Parlons d'abord des résultats obtenus dans les laboratoires. Nous avons montré que l'acide formique, engendré par l'oxyde de carbone, est la base de toute synthèse. Car c'est en le métamorphosant que nous avons formé les carbures d'hydrogène et les alcools, c'est-à-dire les corps fondamentaux de la chimie organique. De tels résultats s'accordent singulièrement avec les opinions qui précèdent. En effet, si l'on envisage la réduction incomplète de l'acide carbonique comme l'origine de toutes les autres formations, il n'est plus nécessaire aujourd'hui de raisonner sur l'oxyde de carbone, c'est-à-dire sur une substance purement artificielle; mais nous sommes autorisés à remplacer l'oxyde de carbone par l'acide formique, c'est-à-dire par un composé naturel véritable. L'acide formique serait donc encore le premier produit de la décomposition de l'acide carbonique par les végétaux, et le point de départ de la formation naturelle de toutes les subtances organiques.

La fixation de l'hydrogène dans les végétaux est plus obscure

(1) BOUSSINGAULT, *Traité d'Économie rurale*, t. I, p. 83; 1851.

que celle du carbone. Cependant on peut admettre, presque avec certitude, que l'hydrogène tire son origine des éléments de l'eau. L'eau serait donc le second composé binaire essentiel à la formation naturelle des matières organiques. Ici se présente un nouveau rapprochement digne de tout notre intérêt, car il tend à rattacher à un même corps générateur l'origine de l'hydrogène et celle du carbone dans la végétation : il s'agit encore de l'acide formique. On a dit comment cet acide résulte de l'association de l'oxyde de carbone avec les éléments de l'eau, et comment ses métamorphoses ultérieures donnent naissance aux autres composés organiques. Or l'acide formique tire son hydrogène des éléments de l'eau ; ce sont donc en définitive les éléments de l'eau qui fournissent leur hydrogène aux carbures, aux alcools, aux matières organiques si diverses dont l'acide formique devient l'agent générateur dans nos expériences de synthèse.

Quant à l'azote des végétaux, origine de l'azote des animaux, il paraît dû en majeure partie, sinon en totalité, à la fixation des éléments de l'ammoniaque contenue, soit dans l'atmosphère, soit dans les engrais, soit dans le sol, soit enfin dans les matières qui résultent de la métamorphose des nitrates. Ici encore la synthèse artificielle marche de pair avec l'interprétation des résultats naturels. En effet, l'expérience montre que l'azote ne se fixe jamais directement et en nature sur un composé organique ; mais il y entre toujours sous forme d'ammoniaque libre ou bien sous forme d'acide nitrique. Bref, le sens général des phénomènes chimiques relatifs à la formation des substances azotées paraît encore être le même, que ces substances se produisent sous nos yeux et par les moyens dont nous disposons, ou bien qu'elles soient engendrées au sein des végétaux. Ajoutons cependant que ces analogies sont encore un peu vagues ; au fond, elles ne jettent guère de lumière sur le mécanisme précis des phénomènes qui président à la fixation de l'azote dans les végétaux ; car elles ne font point connaître la suite véritable des transformations que les composés ammoniacaux et nitriques peuvent y éprouver. Ici presque tout est à étudier analytiquement, avant qu'il soit permis de renverser le problème et de chercher à imiter synthétiquement l'ensemble des métamorphoses naturelles.

En résumé, nous pouvons apercevoir d'une manière générale que les végétaux empruntent leurs éléments à l'acide carbonique, à l'eau, à l'ammoniaque et aux nitrates; que ces mêmes végétaux séparent à froid une portion de l'oxygène contenu dans l'acide carbonique, et qu'ils donnent ensuite naissance aux principes immédiats si nombreux qui les constituent. Si nous ne savons pas encore imiter et reproduire ces métamorphoses par les procédés mêmes que la nature met en œuvre, cependant nous pouvons dès à présent, quoique par des procédés tout différents, reconstruire de notre côté la chimie organique, en partant des mêmes matériaux que les végétaux, c'est-à-dire de l'acide carbonique, de l'eau, de l'ammoniaque et des nitrates. Rappelons encore une fois comment se réalise cette construction artificielle de la chimie organique. Nous transformons d'abord l'acide carbonique, nous lui enlevons son oxygène et, faisant intervenir les éléments de l'eau, nous le métamorphosons en acide formique. Avec ce dernier, nous formons les carbures d'hydrogène. Au moyen des carbures, nous reproduisons les alcools, les éthers composés, les aldéhydes, les acides organiques; enfin, avec le concours de l'ammoniaque, les alcalis et les composés amidés, etc., c'est-à-dire un nombre infini de principes organiques, formés suivant des lois générales et régulières, et dont le développement progressif paraît devoir embrasser l'ensemble des principes immédiats naturels. A côté de la chimie organique qui se réalise au sein des êtres vivants, nous avons donc constitué une chimie nouvelle qui est, en quelque sorte, parallèle à la nature. Pour fondre ces deux chimies en une seule, un pas reste encore à faire : c'est la reproduction des principes végétaux à l'aide des procédés mêmes employés par les êtres organisés.

Les mêmes idées générales s'appliquent à la nutrition des animaux et aux métamorphoses chimiques qui s'effectuent dans leurs tissus. Ces métamorphoses sont plus compliquées et plus obscures que celles des végétaux; car elles s'opèrent à la fois avec le concours de certains éléments empruntés à l'atmosphère, de l'oxygène en particulier, et avec le concours d'un grand nombre de substances empruntées au règne végétal, souvent même au règne animal. Elles donnent d'ailleurs naissance à des principes immédiats nouveaux, entièrement distincts,

pour la plupart, de ceux qui sont contenus au sein des tissus végétaux. Quant à la physionomie générale des phénomènes, il suffira de dire qu'on peut les regarder comme des phénomènes de combustion. Leur signification serait donc opposée à celle de la nutrition végétale, puisque cette dernière se ramène essentiellement à des phénomènes de réduction. Toutefois, ce sont là des désignations vagues qui expriment le gros des faits, mais qui ne jettent presque aucun jour sur leur filiation véritable et détaillée. On ignore, par exemple, quels liens existent entre les aliments ingérés, les matériaux des organes qu'ils concourent à former et les produits ultimes des sécrétions rejetés au dehors (acide carbonique, urée, etc.). Les cas dans lesquels cette filiation réelle a été établie avec certitude sont très-peu nombreux, et il est souvent arrivé que l'on a suppléé à notre ignorance sur ces points essentiels par des conjectures plus ou moins ingénieuses, mais dont l'emploi trop exclusif risque d'enlever à la science chimique son caractère expérimental, et de dissimuler jusqu'à l'existence des problèmes fondamentaux. Au lieu de présenter ainsi la science, peut-être est-il préférable de mettre en évidence l'imperfection de nos connaissances et d'en montrer les lacunes, pour servir de stimulant aux découvertes nouvelles.

Entrons maintenant dans quelques détails, et précisons davantage le but à atteindre et la marche que l'on peut suivre afin d'y parvenir.

§ 3.

En général, un principe immédiat naturel étant connu, on peut se proposer les trois problèmes suivants qui s'enchaînent l'un avec l'autre :

1°. Reproduire synthétiquement ce principe par des procédés quelconques.

2°. Établir analytiquement les substances au moyen desquelles il prend naissance dans l'économie vivante; puis, à l'inverse, le former, par le moyen de ces mêmes principes, avec le concours de méthodes purement chimiques et sans se préoccuper de savoir si ces méthodes sont compatibles avec les conditions des milieux organisés.

3°. Enfin étudier suivant quelles conditions véritables et

suivant quel mécanisme la formation du principe en question s'opère dans les êtres vivants ; puis chercher à réaliser cette formation dans les mêmes conditions et par un mécanisme pareil.

Arrivés à ce terme, nous avons atteint le but, toutes les fois que nous nous proposons seulement de reproduire artificiellement un principe isolé. Mais ce n'est point l'objet définitif de la chimie physiologique : cette science comprend aussi une série de problèmes d'un ordre tout différent. Quand on aura obtenu toutes les reproductions particulières, quand on aura effectué chacune d'elles, en suivant la même marche que suivent les corps vivants, alors il deviendra nécessaire d'aborder des questions plus générales, c'est-à-dire de construire par l'art tout le réseau des métamorphoses à l'aide desquelles ces formations isolées se rattachent les unes aux autres et de coordonner toutes les synthèses particulières dans un système commun et régulier, conforme à la succession réelle des mutations chimiques dans les êtres vivants. Mais ces derniers problèmes sont encore loin de nous, et leurs solutions sont trop conjecturales pour qu'il en soit fait ici quelque mention. Au contraire, le premier ordre de questions, celui qui concerne la formation d'un principe envisagé isolément, peut être précisé et souvent résolu de la façon la plus heureuse. Pour en montrer le caractère réel et l'intérêt, on va donner quelques exemples propres à établir les diverses phases corrélatives de l'analyse et de la synthèse chimiques. Ils comprennent la formation de l'acide hippurique, principe renfermé dans l'urine des herbivores, et la formation de la glucose ou sucre de raisin, substance qui prend naissance dans le foie des animaux et dans les graines végétales soumises à la germination.

L'acide hippurique est une matière cristallisable, contenue à l'état normal dans l'urine des animaux herbivores. Il renferme du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote. Ce principe étant isolé et défini, il s'agit d'abord de le reproduire par synthèse. On y parvient en s'appuyant sur les résultats préalables de son étude analytique. En effet, les résultats de cette étude conduisent à envisager l'acide hippurique comme capable de se scinder en acide benzoïque et en glycollammine (sucre de gélatine), avec fixation des éléments de l'eau. Réci-

proquement, et par une méthode qui a été indiquée, on réussit à former artificiellement l'acide hippurique en combinant la glycollammine avec l'acide benzoïque. Voilà donc le premier problème résolu, celui qui traite de la formation synthétique du principe naturel par des procédés quelconques.

Abordons maintenant la seconde question, c'est-à-dire cherchons à déterminer les matériaux au moyen desquels l'acide hippurique prend naissance dans les organes des animaux et à reproduire cet acide au moyen des mêmes matériaux. En procédant à cette nouvelle recherche, nous pourrons reconnaître que les matériaux dont il s'agit paraissent être précisément les mêmes que ceux que la chimie emploie pour reproduire l'acide hippurique artificiellement. Du moins, c'est ce qui semble résulter des faits qui vont être exposés.

Parmi les Mammifères, les herbivores sont les seuls qui sécrètent de l'acide hippurique dans les conditions normales de leur existence; au contraire, les carnivores n'en produisent point. Cependant on peut faire sécréter l'acide hippurique, même par un carnivore : il suffit de mêler avec ses aliments de l'acide benzoïque. On retrouve alors l'acide hippurique dans ses urines. L'acide hippurique s'est donc formé sous l'influence de l'acide benzoïque; ce qui conduit à penser que c'est précisément l'acide benzoïque ingéré qui a concouru à le produire. Cette présomption acquiert une probabilité plus grande encore, et pour ainsi dire une certitude, à l'aide de nouvelles expériences. Ces expériences sont d'ailleurs nécessaires. En effet, on pourrait objecter au résultat précédent que l'acide hippurique excrété ne renferme pas réellement les éléments mêmes de l'acide benzoïque ingéré : entre ces deux substances, le rapport de composition pourrait être dû à une simple coïncidence, l'un des acides provoquant la formation de l'autre, sans y concourir par sa propre matière. Ceci est possible, à la rigueur; car l'acide hippurique peut exister accidentellement dans les urines des carnivores, même alors qu'ils n'ont pas avalé d'acide benzoïque.

Mais voici des faits qui ne comportent plus d'équivoque. Au lieu de donner à un animal carnivore de l'acide benzoïque, on peut faire ingérer à cet animal des substances analogues à l'acide benzoïque, mais qui ne se rencontrent jamais à l'état

normal dans l'économie. Quelques-unes même sont absolument artificielles et dissemblables de toutes celles qui se produisent sous l'influence de la vie. Pour y arriver, on fait ingérer à l'animal, au lieu d'acide benzoïque, un acide analogue, tel que l'acide toluique. Dans cette circonstance, les urines de l'animal ne renferment point d'acide hippurique; mais on y trouve, à sa place, de l'acide tolurique, c'est-à-dire un corps qui présente, vis-à-vis de l'acide toluique, la même relation que l'acide hippurique vis-à-vis de l'acide benzoïque. En effet, l'acide tolurique est formé par la combinaison de la glycollammine avec l'acide toluique. Au lieu d'acide toluique, on peut encore faire ingérer de l'acide cuminique : on obtiendra de l'acide cuminurique. L'acide salicylique provoquera la formation de l'acide salicylurique; l'acide anisique, celle de l'acide anisurique. Dans tous les cas, la relation entre l'acide ingéré et l'acide excrété est la même que celle qui existe entre l'acide benzoïque et l'acide hippurique. Il y a plus : on peut faire avaler à un animal carnivore un acide artificiel qui n'a point d'analogue parmi les principes contenus dans les êtres vivants, l'acide nitrobenzoïque par exemple : on retrouve dans les urines l'acide nitrohippurique, c'est-à-dire un principe formé par l'union de l'acide nitrobenzoïque avec la glycollammine.

L'ensemble de ces faits démontre que l'acide hippurique sécrété par les carnivores qui ont ingéré de l'acide benzoïque provient réellement de cet acide benzoïque. C'est donc là un point définitivement acquis; mais il ne résout pas le problème dans toute son étendue. En effet, l'acide hippurique résulte de l'union de deux générateurs, l'acide benzoïque et la glycollammine. Or la filiation réelle de l'acide naturel n'est établie par voie expérimentale que relativement à un seul de ses générateurs; quant à l'autre, c'est-à-dire à la glycollammine, son origine demeure encore obscure : tout ce que l'on peut affirmer, c'est qu'il est nécessairement tiré de l'économie. Mais on ne sait point jusqu'à présent s'il y est puisé à l'état libre et directement, ou bien s'il résulte de la décomposition de quelque autre principe. On ignore également sous l'influence de quel mécanisme et dans quels organes s'opère sa combinaison avec l'acide benzoïque. Cependant, malgré ces incertitudes, on peut juger, par les faits précédents, combien est avancé le

problème de la formation de l'acide hippurique dans les carnivores.

Nous avons pénétré plus profondément dans l'étude du mécanisme en vertu duquel le sucre prend naissance dans les graines en germination et dans le foie des animaux.

Dans la graine d'un grand nombre de végétaux, on voit apparaître une glucose au moment de la germination. Si l'on joint à ce résultat la présence dans la graine de principes azotés particuliers, on est conduit à un fait très-important et très-général dans l'étude des êtres vivants : le premier développement de l'embryon s'effectue dans un milieu renfermant à la fois une matière sucrée et un principe azoté analogue à l'albumine. Mais attachons-nous seulement à la formation du sucre de raisin. En même temps que le sucre se manifeste, l'amidon contenu dans la graine disparaît avec rapidité, phénomène qui conduit à penser que c'est l'amidon qui donne naissance au sucre qui lui succède. Cette filiation entre l'amidon et le sucre ne repose jusque-là que sur une induction, non sur une certitude : à la rigueur le sucre pourrait avoir une tout autre origine, car la graine renferme dans son sein des principes autres que l'amidon ; de plus, pendant qu'elle se développe, elle puise au dehors, soit dans le sol, soit dans l'atmosphère, diverses matières étrangères.

Mais les premières inductions acquièrent une probabilité plus grande, si l'on compare la composition de la glucose à celle de l'amidon ; car ces deux principes ne diffèrent que par les éléments de l'eau. L'analogie va plus loin encore. En effet, l'amidon peut être isolé de tous les autres principes qui l'accompagnent dans la graine, et changé en glucose, par des méthodes purement chimiques. L'emploi des acides et une chaleur de 100 degrés, avec le concours de l'eau, suffisent pour accomplir une telle métamorphose. Entre l'amidon et le sucre, il existe donc une relation chimique définie, puisque l'on sait changer l'un des principes dans l'autre, au moyen des procédés de laboratoire. Mais cette relation existe-t-elle également dans la nature? C'est encore l'expérience qui va résoudre la question.

L'examen de la transformation artificielle de l'amidon en sucre fournit tout d'abord de nouvelles inductions très-dignes d'intérêt. En effet, si cette transformation s'opère dans des con-

ditions essentiellement différentes de celles qui président au développement des êtres vivants, et même incompatibles avec leur existence, cependant son étude donne lieu à deux remarques essentielles : l'une est relative à la succession des métamorphoses, l'autre aux caractères que présente l'action des acides étendus sur l'amidon. Si l'on examine attentivement quelle est la suite précise des changements que l'amidon éprouve sous l'influence des acides, avant de devenir de la glucose, on reconnaît qu'il peut traverser deux états définis intermédiaires. Dans le premier de ces états, l'amidon change de propriétés, sans changer de composition : il devient soluble dans l'eau et il perd toute aptitude à bleuir en s'unissant avec l'iode; en même temps il acquiert un pouvoir rotatoire plus faible que celui qu'il avait d'abord; ce premier état constitue la dextrine. Bientôt la dextrine se modifie à son tour; elle fixe les éléments de l'eau et elle devient de la glucose. Eh bien, ces mêmes phases, ces mêmes transformations successives peuvent être observées pendant que l'amidon se change en sucre dans la graine en germination. Il devient d'abord de la dextrine soluble; puis la dextrine fixe les éléments de l'eau et se transforme en glucose.

Examinons maintenant les caractères suivant lesquels se manifeste l'action des acides sur l'amidon : nous en tirerons des inductions nouvelles qui vont nous permettre de pousser plus loin le rapprochement entre la métamorphose naturelle et la métamorphose artificielle. Quand les acides étendus agissent sur l'amidon, c'est par leur contact seul et sans s'unir avec cette substance, sans lui céder aucun de leurs éléments : car le changement de l'amidon en dextrine est une métamorphose isomérique, et son changement en sucre repose sur une simple hydratation. C'est là une remarque très-essentielle au point de vue physiologique. Si les acides qui provoquent à 100 degrés de tels effets ne peuvent être assimilés aux causes qui peuvent être mises en jeu dans un végétal, cependant les effets eux-mêmes n'ont rien d'incompatible avec un milieu vivant. Pour les expliquer, il suffit de l'intervention d'un agent de contact autre que les acides, d'un ferment par exemple.

Or l'expérience vérifie complétement cette nouvelle conjecture. Au moment de la germination, la graine renferme un

principe azoté particulier, la diastase, que l'on peut séparer de tous les autres principes. La diastase possède précisément, soit dans la graine même, soit à l'état isolé, l'aptitude à jouer le rôle de ferment vis-à-vis de l'amidon, et à lui faire éprouver les mêmes métamorphoses qu'il subit dans la graine, au moment de la germination. Il suffit de délayer l'amidon dans l'eau, d'ajouter la diastase au mélange, et de faire intervenir une température médiocrement élevée et qui peut demeurer comprise dans les limites où vivent et se développent les êtres organisés. Bientôt l'amidon se dissout et devient de la dextrine ; puis la dextrine fixe les éléments de l'eau et se change progressivement en glucose.

Voilà comment, par l'étude de la germination, c'est-à-dire d'un acte physiologique compliqué qui s'observe dans le cours de la végétation, on peut arriver, non-seulement à saisir certaines phases du phénomène naturel, mais à les isoler de tous les autres changements, à séparer les corps sur lesquels les effets s'exercent et les agents propres à les déterminer, enfin à reproduire synthétiquement le phénomène naturel avec ses caractères véritables et jusque dans ses nuances les plus délicates.

La formation du sucre dans le foie offre des caractères tout semblables et des phases comparables à celles qui précèdent. En effet, d'après les travaux de M. Cl. Bernard, le sucre hépatique résulte de la métamorphose d'un principe glycogène, analogue à l'amidon et transformable d'une manière semblable, sous l'influence des acides et des ferments. Ces phénomènes chimiques sont parallèles à ceux qui s'accomplissent dans la germination d'une graine ; ils donnent lieu à des développements et à des inductions tout pareils. L'étude de cette formation, celles des conditions, les unes chimiques, les autres physiologiques, auxquelles elle est soumise, forme l'un des groupes de faits les plus importants qui aient été découverts depuis longtemps dans l'étude des fonctions animales.

En résumé, isoler un principe défini contenu dans les organes d'un végétal ou d'un animal, déterminer sa filiation à l'égard des principes qui l'ont formé, les causes véritables qui en provoquent la formation, puis faire agir les mêmes causes sur les mêmes principes et de la même manière, en dehors de

l'organisation, de façon à donner lieu à la formation des mêmes produits dans nos laboratoires : voilà l'un des problèmes les plus essentiels que puisse se proposer aujourd'hui le chimiste. C'est par cette voie qu'il réussira à expliquer les phénomènes suivant lesquels les êtres vivants se nourrissent et produisent les matériaux de leurs organes.

SECTION III.

CONCLUSION.

---

§ 1.

Arrivés au terme de notre exposition, jetons un coup d'œil en arrière pour mieux juger des progrès accomplis par la synthèse en chimie organique et des espérances de l'avenir, et passons en revue les résultats acquis.

Le point de départ de la formation des matières organiques est aujourd'hui le même que celui de la formation des matières minérales. En effet, nous sommes partis des éléments, c'est-à-dire du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote. Avec ces éléments, et par le seul jeu des forces minérales, nous avons formé les composés binaires fondamentaux, et principalement les carbures d'hydrogène. Ils constituent, à proprement parler, la clef de voûte de l'édifice scientifique, car ce sont eux qui assemblent toutes les parties de la chimie organique et les relient dans un même plan général. Après avoir formé les carbures d'hydrogène, nous avons construit, toujours en nous fondant sur des expériences réalisées, sur des méthodes, sur des lois générales, une nouvelle classe de combinaisons, les alcools, substances ternaires, sans analogues en chimie minérale, et cependant formées ici par le seul jeu des affinités.

La synthèse des carbures d'hydrogène et celle des alcools donnent à la chimie organique ses bases définitives ; elles permettent de l'exposer tout entière, sans s'écarter des idées sur lesquelles repose la chimie minérale, sans rien ôter à la science de sa rigueur abstraite, et cependant sans sortir du domaine

de l'expérience. En effet, les alcools deviennent à leur tour le point de départ d'une multitude de formations nouvelles.

Il suffit de combiner les alcools avec les acides pour obtenir les éthers, c'est-à-dire une nouvelle classe de composés artificiels, formés suivant une loi commune, et qui comprennent parmi eux un grand nombre de principes naturels. Tels sont, par exemple, les principes odorants de la plupart des fruits, l'essence aromatique du gaultheria, les essences irritantes de l'ail et de la moutarde, divers principes contenus dans les baumes, les matières cireuses désignées sous le nom de blanc de baleine et de cire de Chine, enfin la cire d'abeilles elle-même. Ces mêmes alcools, unis à l'ammoniaque, donnent naissance à des alcalis artificiels; la formation régulière et les lois de composition de ces alcalis sont aujourd'hui connues; elles permettent de regarder comme probable et prochaine la reproduction artificielle des alcalis naturels, tels que la morphine, la quinine, la strychnine, la nicotine et tant d'autres principes actifs contenus dans les végétaux.

A côté des combinaisons précédentes, formées par l'union des alcools avec d'autres principes, s'étend le domaine des substances que les alcools engendrent lorsqu'ils éprouvent des altérations plus profondes, et particulièrement lorsqu'ils subissent l'action de l'oxygène. En oxydant les alcools avec ménagement, on donne naissance aux aldéhydes, c'est-à-dire à un nouveau groupe de composés, très-curieux par leurs propriétés et par leurs aptitudes caractéristiques, et qui comprennent la plupart des essences oxygénées naturelles. Les principes odorants de la menthe et des amandes amères, le camphre ordinaire, les essences de reine des prés, de cannelle, de cumin, de girofle et d'anis, appartiennent à cette catégorie générale. Pour effectuer leur synthèse totale au moyen des éléments, il suffit de réaliser celle des alcools qui concourent à former lesdits aldéhydes. Une oxydation plus profonde des mêmes alcools engendre une autre classe de composés, non moins générale et non moins importante que celle des aldéhydes; on veut parler des acides organiques. Une multitude d'acides naturels ont déjà été formés au moyen des alcools : tels sont notamment l'acide des fourmis, l'acide du vinaigre, l'acide du beurre, l'acide de la valériane, plusieurs des acides gras proprement dits,

l'acide du benjoin, l'acide du lait aigri, lequel se rencontre aussi dans les tissus animaux; les acides de l'oseille, du succin, etc. A la vérité, plusieurs acides naturels, et particulièrement les plus oxygénés, tels que les acides malique, tartrique, citrique, si répandus dans les organes des plantes, n'ont pas été produits synthétiquement au moyen des alcools; mais chaque jour montre leur formation synthétique comme plus voisine de nous.

Les acides, étant obtenus, deviennent l'origine de formations nouvelles. Sans rappeler les éthers qu'ils produisent en s'unissant avec les alcools, il suffira de citer les amides, c'est-à-dire les composés qui résultent de la combinaison de ces mêmes acides avec l'ammoniaque. A l'étude des amides se rattache sans doute la formation de tous les principes azotés naturels qui ne dérivent pas des alcools. Entre ceux de ces principes dont la synthèse est aujourd'hui réalisée, il suffira de nommer l'urée, l'un des corps les plus importants parmi les excrétions des animaux supérieurs; la taurine, matière contenue dans la bile, le sucre de gélatine et la leucine, substances alcalines fort répandues dans les tissus animaux; l'acide hippurique, principe contenu dans l'urine des herbivores, etc.

Les groupes généraux de composés organiques qui viennent d'être signalés comprennent les matières volatiles et les corps que l'on peut former avec celles-ci. C'est un vaste domaine dans lequel la synthèse se meut aujourd'hui librement, en vertu de lois générales et de méthodes régulières dont chaque jour augmente la portée. Déjà on a reproduit par l'art une multitude de principes naturels compris dans les catégories qui précèdent, et l'on peut, sans s'aventurer, regarder comme probable et prochaine la synthèse de tous ceux qui s'y rattachent. Cet ensemble constitue le premier étage de la chimie organique. Il comprend les composés naturels les plus simples et les mieux étudiés. Mais les principes fixes, tels que la fibrine et le ligneux, qui constituent les tissus des végétaux et des animaux, tels que les matières sucrées et albumineuses dissoutes au sein des liquides qui baignent ces tissus, demeurent en dehors des groupes généraux que l'on vient d'énumérer; la synthèse totale de ces matières, qui forme pour ainsi dire le second étage de l'édifice, est à peine ébauchée. Cependant dès aujour-

d'hui il est permis d'espérer, sans témérité, qu'elle pourra être atteinte à son tour, en se fondant sur les mêmes méthodes générales. En effet, la synthèse des corps neutres, accomplie au moyen de la glycérine et des acides gras, c'est-à-dire la synthèse de l'une des trois grandes classes de principes naturels dont il s'agit (1), est un premier gage des résultats futurs et justifie déjà les espérances que nous pouvons concevoir. Si nous sommes encore loin du but, nous devons espérer que de nouvelles recherches fondées sur ces premiers travaux viendront bientôt développer et préciser les faits inconnus, rectifier les généralités actuelles dans ce qu'elles ont de vague ou d'incomplet, et fournir à la science des conceptions plus parfaites et plus pénétrantes.

On le voit, la synthèse présente un champ immense et tout nouveau, qui vient d'être ouvert et qu'il s'agit maintenant de parcourir. Au terme de cette nouvelle carrière se trouve la reproduction des principes sucrés et celle des principes albumineux. C'est le but suprême de la chimie organique, le plus éloigné, mais aussi l'un des plus importants, en raison du rôle essentiel que ces principes jouent dans l'économie. En l'atteignant, la science pourra réaliser dans toute son étendue le problème synthétique, c'est-à-dire reproduire avec les éléments et par le seul jeu des forces moléculaires l'ensemble des composés définis naturels et des métamorphoses chimiques que la matière éprouve au sein des êtres vivants.

§ 2.

Ainsi tombe définitivement la barrière établie pendant tant d'années entre la chimie organique et la chimie minérale. Jusqu'ici tous les efforts tentés pour recomposer d'une manière générale les matières organiques à l'aide des éléments mis en évidence par l'analyse, et pour reproduire par l'art la variété infinie de leurs états et de leurs métamorphoses naturelles, étaient demeurés infructueux. Pour bien comprendre toute la difficulté d'un semblable problème, il suffit de rappeler que les

(1) Principes hydrocarbonés, principes azotés, principes gras

composés organiques se rencontrent exclusivement au sein des êtres vivants, qu'ils résultent de l'association d'éléments peu nombreux, suivant des proportions fixes pour chacun de ces composés, et cependant variées presque à l'infini, quant à la multitude et aux propriétés de ces mêmes composés. Ces derniers constituent des groupements mobiles, instables, qui se forment et subsistent seulement dans des conditions délicates et compliquées, conditions qui n'avaient point été réalisées jusqu'ici, si ce n'est dans le sein des êtres organisés. L'ensemble de ces circonstances, et surtout l'impuissance de la chimie à reproduire l'association du carbone avec l'hydrogène et les composés si divers auxquels cette association donne naissance, tout avait concouru à faire regarder, par la plupart des esprits, la barrière entre la chimie minérale et la chimie organique comme infranchissable. Pour expliquer notre impuissance, on tirait une raison spécieuse de l'intervention de la force vitale, seule apte jusque-là à composer les substances organiques. C'était, disait-on, une force particulière qui résidait dans la nature vivante et qui triomphait des forces moléculaires propres aux éléments de la matière inorganique. Et l'on ajoutait : « C'est cette force mystérieuse qui détermine » exclusivement les phénomènes chimiques observés dans les » êtres vivants; elle agit en vertu de lois essentiellement dis- » tinctes de celles qui règlent les mouvements de la matière » purement mobile et quiescible. Elle imprime à celle-ci des » états d'équilibre particuliers, et qu'elle seule peut mainte- » nir, car ils sont incompatibles avec le jeu régulier des affi- » nités minérales. » Telle était l'explication au moyen de laquelle on justifiait l'imperfection de la chimie organique et on la déclarait pour ainsi dire sans remède.

Mais, dans l'étude des sciences, et surtout de celles qui touchent aux origines, il faut se garder également des affirmations téméraires et des déclarations prématurées d'impuissance; il ne faut point restreindre à priori la portée des connaissances futures dans le cercle étroit des connaissances actuelles, ni surtout poser des bornes absolues qui n'expriment autre chose que notre ignorance présente. Combien de fois ces bornes ont été renversées, ces limites dépassées !

En proclamant ainsi notre impuissance absolue dans la pro-

duction des matières organiques, deux choses avaient été confondues : la formation des substances chimiques, dont l'assemblage constitue les êtres organisés, et la formation des organes eux-mêmes. Ce dernier problème n'est point du domaine de la chimie. Jamais le chimiste ne prétendra former dans son laboratoire une feuille, un fruit, un muscle, un organe. Ce sont là des questions qui relèvent de la physiologie; c'est à elle qu'il appartient d'en discuter les termes, de dévoiler les lois du développement des organes, ou, pour mieux dire, les lois du développement des êtres vivants tout entiers, sans lesquels aucun organe isolé n'aurait ni sa raison d'être, ni le milieu nécessaire à sa formation.

Mais ce que la chimie ne peut faire dans l'ordre de l'organisation, elle peut l'entreprendre dans la fabrication des substances renfermées dans les êtres vivants. Si la structure même des végétaux et des animaux échappe à ses applications, au contraire elle a le droit de prétendre à former les principes immédiats, c'est-à-dire les matériaux chimiques qui constituent les organes, indépendamment de la structure spéciale en fibres et en cellules que ces matériaux affectent dans les animaux et dans les végétaux. Cette formation même et l'explication des métamorphoses pondérales que la matière éprouve dans les êtres vivants constituent un champ assez vaste, assez beau : la synthèse chimique doit le revendiquer tout entier.

C'est ce nouveau point de vue général qui est développé dans le présent ouvrage : il est consacré à l'étude des méthodes par lesquelles on peut réaliser la formation des principes immédiats, sans le concours de forces particulières à la nature vivante. Nous avons prouvé que les affinités chimiques, la chaleur, la lumière, l'électricité suffisent pour déterminer les éléments à s'assembler en composés organiques. Or nous disposons de ces forces à notre gré, suivant des lois régulières et connues; entre nos mains, elles donnent lieu à des combinaisons infinies par leur nombre et par leur variété. Voilà comment nous reproduisons dès à présent une multitude de principes naturels, et comment nous avons l'espoir légitime de reproduire également tous les autres. Par le fait de cette formation et par l'imitation des mécanismes qui y président dans les végétaux et dans les animaux, on peut établir, contraire-

ment aux opinions anciennes, que les effets chimiques de la vie sont dus au jeu des forces chimiques ordinaires, au même titre que les effets physiques et mécaniques de la vie ont lieu suivant le jeu des forces purement physiques et mécaniques. Dans les deux cas les forces moléculaires mises en œuvre sont les mêmes, car elles donnent lieu aux mêmes effets. La chimie organique, développant chaque jour cette démonstration, poursuivra désormais sa marche dans la voie synthétique, jusqu'à ce qu'elle ait parcouru tout son domaine et qu'elle ait défini ses limites, aussi complétement que peut le faire aujourd'hui la chimie minérale. Par là elle formera avec cette dernière un ensemble continu, procédant des mêmes méthodes et des mêmes lois générales, en même temps qu'elle constituera à la physiologie une base et des instruments pour s'élever plus haut.

§ 3.

L'étude de la formation des matières organiques et la recherche des causes qui déterminent cette formation ne sont pas seulement fécondes au point de vue de l'interprétation chimique des phénomènes vitaux; mais elles nous conduisent à une connaissance plus profonde des forces moléculaires et des lois qui président au jeu de ces forces. Cette connaissance s'applique à deux ordres de prévisions essentiellement distinctes. Les unes concernent les effets généraux de la combinaison chimique et les relations qui existent entre les propriétés des composés et celles des corps qui concourent à les former. Les autres sont relatives à la formation d'êtres nouveaux et inconnus, dont la nature extérieure ne présente aucun exemple.

Plaçons-nous d'abord au premier point de vue. La formation des matières organiques fournit les données les plus précieuses pour la théorie mécanique des forces moléculaires. En effet, elle donne lieu à des séries nombreuses et régulières de combinaisons engendrées suivant une même loi générale, mais avec une variation progressive dans leur composition. D'un terme à un autre, on peut obtenir telle gradation que l'on désire, et observer quel en est l'effet sur les propriétés physiques et chimiques des deux substances que l'on compare.

Ce sont là des avantages que l'on ne rencontre guère en chimie minérale. Chaque substance y est le plus souvent seule de son espèce, ou du moins sans analogue prochain. Elle est le signe isolé de quelque loi générale dont elle constitue l'unique expression. En l'absence de tout terme de comparaison, on ne peut guère ressaisir la trace de la loi générale que chaque corps particulier représente. Au contraire, en chimie organique, le composé artificiel obtenu par les expérimentateurs, le principe naturel qu'ils cherchent à reproduire n'est point un être isolé, mais le fragment d'un tout plus étendu, l'expression particulière d'une loi générale qui se traduit encore par une multitude d'autres expressions analogues. L'étude des cas semblables permet de reconstruire le tout par la pensée et de remonter à la conception de la loi générale. Enfin la connaissance complète du tout permet à son tour d'établir avec certitude les origines et la filiation des cas individuels.

Nous arrivons par là au second point de vue : il est relatif à la puissance que la loi scientifique met entre nos mains. Les méthodes en effet par lesquelles on reproduit tel ou tel principe isolé comportent une extension singulièrement féconde, car elles reposent presque toujours sur une loi plus générale ; la connaissance de cette loi permet de réaliser une infinité d'autres effets semblables aux premiers, de former une multitude d'autres substances, les unes identiques avec les substances naturelles déjà connues, les autres nouvelles et inconnues, et cependant comparables aux premières. Ce sont là des êtres artificiels, existant au même titre, avec la même stabilité que les êtres naturels : seulement, le jeu des forces nécessaires pour leur donner naissance ne s'est point rencontré dans la nature. La synthèse des corps gras neutres, par exemple, ne permet pas seulement de former artificiellement les quinze ou vingt corps gras naturels connus jusque-là, mais elle permet encore de prévoir la formation de plusieurs centaines de millions de corps gras analogues et qu'il est désormais facile de produire de toutes pièces, en vertu de la loi générale qui préside à leur composition. C'est le développement nécessaire de ces séries générales de lois et de composés qui rend si difficile la solution de chaque problème synthétique envisagé isolément ; la formation de la stéarine

naturelle, par exemple, n'est devenue possible que le jour où l'on a réussi à y rattacher par une même relation générale la formation de toutes les autres combinaisons, soit naturelles, soit artificielles, de la glycérine. Tout corps, tout phénomène représente, pour ainsi dire, un anneau compris dans une chaîne plus étendue de corps, de phénomènes analogues et corrélatifs. Dès lors on ne saurait le réaliser individuellement, à moins d'être devenu maître de toute la série des effets et des causes dont il représente une manifestation particulière; mais par là même chaque solution acquiert un caractère de fécondité extraordinaire.

Voilà comment nous saisissons le sens et le jeu des forces éternelles et immuables qui président dans la nature aux métamorphoses de la matière, et comment nous arrivons à les faire agir à notre gré dans nos laboratoires. Le mode suivant lequel s'exerce cette puissance mérite quelque attention. Ce qu'il est surtout essentiel de connaître, c'est la succession fatale des changements que la matière éprouve, la filiation précise des substances qui se transforment, et l'influence du milieu et des circonstances dans lesquelles s'effectuent les métamorphoses. Ces choses étant exactement connues, nous devenons les maîtres du mécanisme naturel et nous le faisons fonctionner à notre gré, soit pour reproduire les mêmes effets qui nous ont appris à le connaître, soit pour développer des effets semblables conçus par notre intelligence. Dans tous les cas, il est essentiel de remarquer que notre puissance va plus loin que notre connaissance. En effet, étant données un certain nombre de conditions d'un phénomène imparfaitement connu, il suffit souvent de réaliser ces conditions pour que le phénomène se produise aussitôt dans toute son étendue; le jeu spontané des lois naturelles continue à se développer et complète les effets, pourvu que l'on ait commencé à le mettre en œuvre convenablement. Voilà comment nous avons pu former les substances organiques, sans connaître à fond les lois des actions intermoléculaires. Il est même vrai de dire que, si les forces une fois mises en jeu ne poursuivaient pas elles-mêmes l'œuvre commencée, nous ne pourrions imiter et reproduire par l'art aucun phénomène naturel; car nous n'en connaissons aucun d'une manière complète, puisque la connaissance pa-

faite de chacun d'eux exigerait celle de toutes les lois, de toutes les forces qui concourent à le produire, c'est-à-dire la connaissance parfaite de l'univers.

C'est ici le fait capital sur lequel nous appelons particulièrement l'attention : il est destiné à influer, non-seulement sur le progrès spécial des sciences expérimentales, mais aussi sur la philosophie générale des sciences et sur les conceptions les plus essentielles de l'humanité. Nous touchons, en effet, au trait fondamental qui distingue les sciences expérimentales des sciences d'observation.

La chimie crée son objet. Cette faculté créatrice, semblable à celle de l'art lui-même, la distingue essentiellement des sciences naturelles et historiques. Les dernières ont un objet donné d'avance et indépendant de la volonté et de l'action du savant : les relations générales qu'elles peuvent entrevoir ou établir reposent sur des inductions plus ou moins vraisemblables, parfois même sur de simples conjectures dont il est impossible de poursuivre la vérification au delà du domaine extérieur des phénomènes observés. Ces sciences ne disposent point de leur objet. Aussi sont-elles trop souvent condamnées à une impuissance éternelle dans la recherche de la vérité, ou doivent-elles se contenter d'en posséder quelques fragments épars et souvent incertains.

Au contraire, les sciences expérimentales ont le pouvoir de réaliser leurs conjectures. Ces conjectures servent elles-mêmes de point de départ pour la recherche de phénomènes propres à les confirmer ou à les détruire : en un mot, les sciences dont il s'agit poursuivent l'étude des lois naturelles, en créant tout un ensemble de phénomènes artificiels qui en sont les conséquences logiques. A cet égard, le procédé des sciences expérimentales n'est pas sans analogie avec celui des sciences mathématiques. Ces deux ordres de connaissances procèdent également par voie de déduction dans la recherche de l'inconnu. Seulement, le raisonnement du mathématicien, fondé sur des données abstraites et établies par définition, conduit à des conclusions abstraites, également rigoureuses; tandis que le raisonnement de l'expérimentateur, fondé sur des données réelles, toujours imparfaitement connues, conduit à des conclusions réelles qui ne sont point certaines, mais seulement

probables, et qui ne peuvent jamais se passer d'une vérification effective. Quoi qu'il en soit, il n'en est pas moins vrai de dire que les sciences expérimentales créent leur objet, en conduisant à découvrir par la pensée et à vérifier par l'expérience les lois générales des phénomènes.

Voilà comment les sciences expérimentales arrivent à soumettre toutes leurs opinions, toutes leurs hypothèses, à un contrôle décisif, en cherchant à les réaliser. Ce qu'elles ont rêvé, elles le manifestent en acte. Les types conçus par le savant, s'il ne s'est point trompé, sont les types mêmes des existences. Son objet n'est point idéal, mais réel. Par là, en même temps que les sciences expérimentales poursuivent leur objet, elles fournissent aux autres sciences des instruments puissants et éprouvés et des ressources souvent inattendues.

La chimie possède cette faculté créatrice à un degré plus éminent encore que les autres sciences, parce qu'elle pénètre plus profondément et atteint jusqu'aux éléments naturels des êtres. Non-seulement elle crée des phénomènes, mais elle a la puissance de refaire ce qu'elle a détruit; elle a même la puissance de former une multitude d'êtres artificiels, semblables aux êtres naturels, et participant de toutes leurs propriétés. Ces êtres artificiels sont les images réalisées des lois abstraites, dont elle poursuit la connaissance. C'est ainsi que, non contents de remonter par la pensée aux transformations matérielles qui se sont produites autrefois et qui se produisent tous les jours dans le monde minéral et dans le monde organique, non contents d'en ressaisir les traces fugitives par l'observation directe des phénomènes et des existences actuelles, nous pouvons prétendre, sans sortir du cercle des espérances légitimes, à concevoir les types généraux de toutes les substances possibles et à les réaliser; nous pouvons, dis-je, prétendre à former de nouveau toutes les matières qui se sont développées depuis l'origine des choses, à les former dans les mêmes conditions, en vertu des mêmes lois, par les mêmes forces que la nature fait concourir à leur formation.

FIN DU SECOND VOLUME.

TABLE ANALYTIQUE

DU TOME SECOND.

LIVRE III. — Des principes sucrés.

CHAPITRE PREMIER. — *Glycérine. Synthèse des corps gras neutres.*







CHAPITRE II. — *Mannite et principes sucrés analogues.*





CHAPITRE III. -







LIVRE IV. — Des méthodes.

CHAPITRE PREMIER. — *Des réactions.*





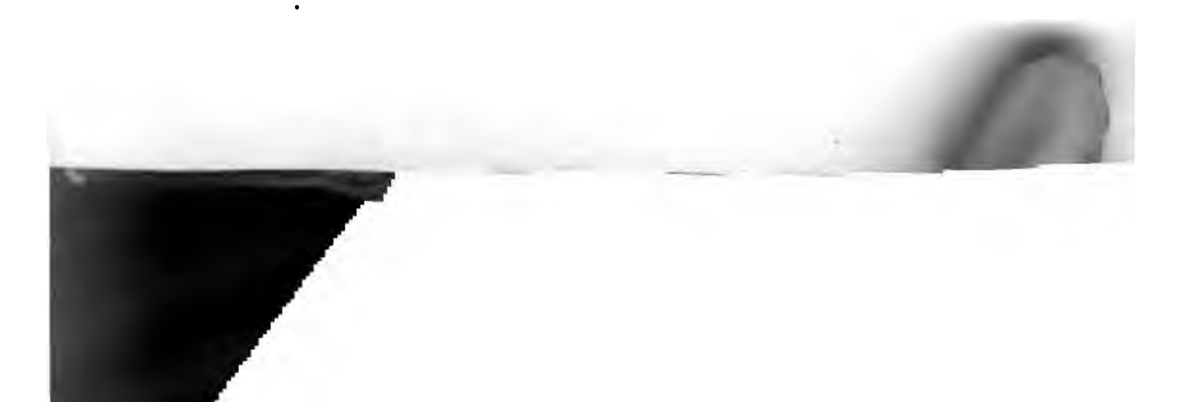
CHAPITRE II. — *Actions de contact et fermentations.*



CHAPITRE III. — *Isomérie.*

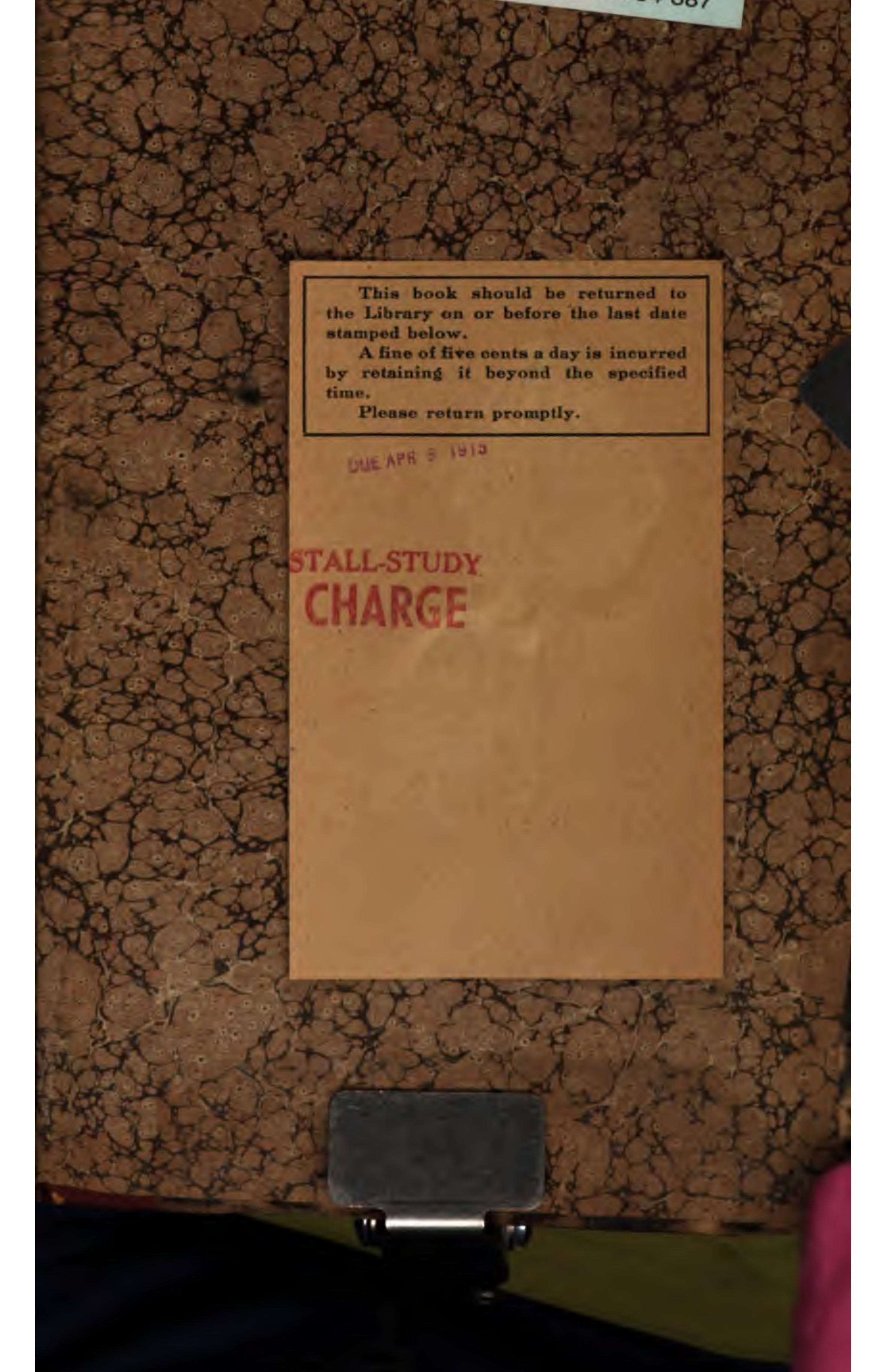


CHAPITRE IV. — *Des preuves de la synthèse et de ses applications physiologiques. — Conclusion.*



FIN DE LA TABLE ANALYTIQUE DU SECOND VOLUME.




This book should be returned to the Library on or before the last date stamped below.
A fine of five cents a day is incurred by retaining it beyond the specified time.
Please return promptly.
DUE APR 5 1915
STALL-STUDY
CHARGE